ORSAY
Série A
N° d'ordre 254

Inscrit aux archives originales
du centre de documentation CNRS
sous le N° A 01517

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mireille ADAM-BENVENISTE

1ère Thèse : Etude de la conductibilité électrique du fluorure de lithium

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juin 1967 devant la Commission d'Examen

MM. A. GUINIER Président

H. CURIEN
P. PERIO } Examinateurs
P. BERGE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0015

ORSAY
Série A
N° d'ordre 254

Inscrit aux archives originales
du centre de documentation CNRS
sous le N° A 01517

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mireille ADAM-BENVENISTE

1ère Thèse : Etude de la conductibilité électrique du fluorure de lithium

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juin 1967 devant la Commission d'Examen

MM. A. GUINIER Président

H. CURIEN
P. PERIO } Examinateurs
P. BERGE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Que M. Herpin qui a eu la gentillesse de m'y accueillir en soit remercié.

Je tiens à assurer de ma très grande reconnaissance M. Perio qui m'a constamment guidée et dont les conseils et les encouragements m'ont toujours apporté une aide bénéfique.

J'exprime mes vifs remerciements à M. Bergé pour son assistance et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie M. Curien pour les fréquentes discussions que j'ai pu avoir avec lui et pour ses encouragements.

J'exprime ma gratitude à MM. Tournarie et Bibian qui ont eu la gentillesse de m'aider dans la programmation des calculs.

Je remercie Madame Dubois et MM. Blanc, Gago, Laj et Tournon pour

l'aide constante qu'ils m'ont apportée.

Que Madame Belbeoch, MM. d'Alexis, Huc, Jehanno, Kleinberger, Kouchkowsky, Okuzumi et Verine trouvent ici l'expression de ma sympathie et mes remerciements pour leur collaboration.

Je remercie Madame Petiau auprès de qui j'ai plusieurs fois trouvé l'aide compétente dont j'avais besoin.

M. May a eu la gentillesse d'effectuer les dosages par activation, je lui en suis très reconnaissante.

Je remercie Madame Porneuf et ses collaboratrices pour le soin apporté à l'édition de cette thèse.

Je remercie mon mari dont la gentillesse et la patience m'ont permis de terminer ce travail.

Je remercie M. Guinier d'avoir bien voulu m'accorder l'honneur de présider la commission d'examen à l'attention de laquelle je soumets ce travail.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION 1

I - ETUDES ET TECHNIQUES 6

1 - Fabrication de cristaux 6

2 - Mesures de conductibilité 7

3 - Etude de l'état des impuretés 9

a - Etude des complexes dipolaires M^{++} ⊞ 9

b - Etude du LiF dopé Mn^{++} 9

c - Etude du LiF dopé Mg^{++} et Ni^{++} 10

II - CONDUCTIBILITE A HAUTE TEMPERATURE 11

1 - Conductibilité à nombre de porteurs constant 13

2 - Conductibilité à nombre de porteurs et d'inducteurs variables avec la température 21

a - Conductibilité 21

b - Etude de ces cristaux par des méthodes complémentaires 26

i) Evolution de ces précipités avec la température 28

ii) Augmentation du nombre d'ions divalents en solution dans le réseau 34

c - Comparaison des résultats et conclusion 38

III - CONDUCTIBILITE A BASSE TEMPERATURE 43

1 - Résultats des mesures de conductibilité 44

2 - Etude des dipôles 47

3 - Comparaison du nombre de complexes dipolaires et du nombre de lacunes libres 51

4 - Détermination de H et de Z 54

5 - Interaction entre les défauts - théorie de Debye Hückel 58

6 - Conclusion 66

CONCLUSION 68

ANNEXE 1 - INHOMOGENEITE DES CRISTAUX 73

ANNEXE 2 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 77

ANNEXE 3 - CHARGE D'ESPACE 85

ANNEXE 4 - MESURES DE CONDUCTIBILITE DE CRISTAUX DIVERSEMENT DOPES 95

BIBLIOGRAPHIE 98

LISTE DES SYMBOLES

n_v - nombre de porteurs par unité de volume

n - concentration atomique de porteurs

c - concentration atomique d'impuretés divalentes

e - charge de l'électron

μ - mobilité des lacunes

a - paramètre cristallin du LiF = 4,025 $\mathring{A}$

k - constante de Boltzmann

T - température absolue

ν - fréquence de vibration du réseau

ΔSm - variation d'entropie due au déplacement d'une lacune

U - énergie d'activation de la mobilité d'une lacune

Ei - énergie de formation d'une paire de Schottky

ΔSi - variation d'entropie due à la formation d'un défaut de Schottky

N - nombre de sites lithium par unité de volume

K' - constante

p - degré d'association des complexes

pc - concentration atomique des complexes

(1-p)c - concentration atomique de lacunes libres

Z - nombre de position équivalente de l'impureté autour de la lacune

H - énergie de liaison d'un complexe

2L - épaisseur du cristal

S - surface du cristal

E - énergie de dissolution des précipités dans le LiF

T_o - température au-dessus de laquelle le nombre de porteurs est constant

T_I - température du début de la mise en solution

$1/\kappa$ - rayon du nuage "Debye Huckel"

E_D - énergie d'interaction entre les défauts de signe opposé

ε - constante diélectrique statique du LiF = 9,27

La conductibilité électrique des halogénures alcalins, comme la plupart des propriétés physiques des solides, est influencée de façon prépondérante par la présence d'imperfections. La plus fréquente est une impureté divalente positive substitutionnelle qui induit une lacune dans le réseau des cations.

De nombreuses études ont été effectuées pour définir le rôle des impuretés dans la conductibilité du fluorure de lithium. Cependant la théorie existante ne pouvait interpréter simultanément les différents résultats expérimentaux. Ce désaccord peut être attribué aux incertitudes sur la nature, la concentration et l'état des impuretés. La connaissance et le contrôle de ces trois éléments sont indispensables pour la compréhension du mécanisme de la conductibilité.

Nous avons donc étudié la conductibilité de monocristaux de LiF , élaborés au laboratoire, et dont nous pouvions contrôler, dans une certaine limite, la concentration et la nature des impuretés. Cela nous a permis de trouver

une relation entre la conductibilité et le caractère divalent positif des impuretés. Pour chaque cristal nous nous sommes efforcés de préciser :

a) la concentration en lacunes libres, à chaque température, par la détermination de leur mobilité et par la mesure de la conductibilité;

b) la concentration en impuretés par dosage;

c) l'état des impuretés par des techniques spécifiques :

- dans le cas des cristaux de LiF dopés Mn^{++} , par résonance paramagnétique électronique,
- dans le cas des cristaux fortement dopés, par rayons X ,
- et à basse température, pour tous les échantillons par mesure de " thermo-courant ionique".

Effectivement, la connaissance de ces éléments nous a permis d'approcher le mécanisme de la conductibilité dans le LiF , mais il nous a fallu préciser certaines notions sur lesquelles les modèles avaient été bâtis.

INTRODUCTION

La conductibilité en régime ohmique est donnée par :

$$\sigma = \sum_i n_{v_i} e \mu_i$$

où i est le type de porteur, μ_i sa mobilité, n_{v_i} le nombre de tels porteurs par unité de volume.

Les expériences de Tubandt[1] ont montré que, dans les halogénures alcalins, la conductibilité électrique est purement ionique et que seuls les cations sont porteurs de courant. La concentration d'ions en position interstitielle étant très faible[2], le transfert de charge se fait par déplacement de lacunes d'ions positifs. Celles-ci sont formées soit par l'agitation thermique, qui crée une paire de lacunes d'anion et de cation (défaut de Schottky), soit par compensation de charges excédentaires des ions divalents positifs en substitution dans le réseau.

Dans les halogénures alcalins on peut donc écrire :

$$\sigma = n_v e \mu \ .$$

L'étude de la conductibilité du fluorure de lithium est ramenée à la connaissance de la variation de la mobilité μ et du nombre de porteurs n_v par unité de volume, en fonction de la température et de la concentration d'ions divalents positifs.

Selon la théorie classique[2] la mobilité des lacunes est donnée par :

$$\mu = \frac{e\, a^2 \nu}{kT} \cdot \exp\left(\frac{\Delta Sm}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \ , \qquad (1)$$

où U est l'énergie d'activation de la mobilité et a le paramètre cristallin.

La formation des lacunes intrinsèques obéit à la loi :

$$n = \exp\left(\frac{\Delta Si}{2k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Ei}{2kT}\right) \qquad (2)$$

où n est la concentration atomique de lacunes* et Ei est l'énergie néces-

---

* Nous exprimerons toujours la concentration de défauts cationiques (lacunes ou impuretés divalentes positives) en concentration atomique :

$$c = \frac{\text{nombre d'atomes de l'impureté par unité de volume}}{\text{nombre de sites lithium par unité de volume}}$$

$$n = \frac{\text{nombre de lacunes d'ions lithium par unité de volume}}{\text{nombre de sites lithium par unité de volume}}$$

saire à la formation d'un défaut de Schottky. La conductibilité due au déplacement des lacunes intrinsèques est :

$$\sigma = \frac{K'}{T} \exp\left(\frac{\Delta Si}{2k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Ei + 2U}{2kT}\right) \qquad (3)$$

avec

$$K' = N \frac{e^2 a^2 \nu}{k} \cdot \exp\left(\frac{\Delta Sm}{k}\right) . \qquad (4)$$

La concentration en lacunes induites dépend de la concentration en ions divalents positifs, mais varie avec la température. Une lacune induite peut être libre ou liée à l'impureté. Dans ce dernier état elle forme un complexe dipolaire neutre. En supposant que les deux états de la lacune sont en équilibre, soit :

$$M^{++} \boxplus \quad \rightleftarrows \quad M^{++} + \boxplus \quad ,$$

on peut appliquer la loi d'action de masse[2,3] qui, dans le cas d'un complexe lacune-impureté en position de 1^{er} voisin, mène à :

$$\frac{p}{(1-p)^2} = Zc \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \qquad (5)$$

si pc est la concentration de complexes, Z son nombre d'orientations équivalentes, H son énergie de liaison.

A basse température, les complexes sont presque tous associés $p \simeq 1$ et

$$(1-p) \simeq \frac{1}{\sqrt{Zc}} \exp\left(-\frac{H}{2kT}\right) ,$$

alors

$$\sigma = \frac{K'}{T} \sqrt{\frac{c}{Z}} \exp\left(-\frac{H + 2U}{2kT}\right) \qquad (6)$$

puisque

$$n = (1-p)\, c \quad .$$

Des mesures de la conductibilité du LiF dopé Mg^{++} ($10^{-4} < c < 8.10^{-3}$) à haute température, Haven[4] déduit l'énergie de formation d'une paire de lacunes intrinsèques* (2,68 eV) et l'énergie d'activation de la mobilité (0,65 eV). Il trouve que, vers 550°C, toutes les lacunes induites sont libres, leur concentra-

---

* Courbes tracées dans le diagramme $\log \sigma = f(1/T)$.

tion étant proportionnelle à celle des impuretés, il mesure le facteur pré-exponentiel K'/T ($6.10^3 cm^{-1}\Omega^{-1}$).

Dans le cadre d'une étude préliminaire sur les effets d'irradiation, Bergé[5] a étudié la conductibilité du LiF contenant du Mg^{++} ($c \simeq 10^{-4}$); il trouve une énergie* d'activation de la mobilité de 0,7 eV. L'identification de la loi $\frac{p}{(1-p)^2} = Zc \exp \frac{H}{kT}$ donne 0,7 eV pour l'énergie de dissociation du dipôle, et un facteur Zc très inférieur à c.

La conductibilité électrique du LiF est donc conditionnée par la présence d'impuretés divalentes positives. Mais la loi (5) de variation du nombre de lacunes libres, avec la température, ne peut justifier simultanément les résultats expérimentaux de Haven et de Bergé. En effet une énergie d'association de 0,7 eV ne permet pas la dissociation totale des complexes M^{++} ⊞ à 560°C, lorsque la concentration d'impuretés est de l'ordre de 10^{-4}, et a fortiori lorsqu'elle est supérieure (pour $c \simeq 10^{-4}$, à 560° $p = 0,8$).

---

* Courbes tracées dans le diagramme $\log \sigma = f(1/T)$.

I - ETUDES ET TECHNIQUES

L'étude du mécanisme de la conductibilité nécessitait un contrôle précis de la concentration et de la nature de l'impureté.

1- La fabrication de cristaux au laboratoire, s'est révélée nécessaire[6]. On utilise un four à gradient thermique, sans déplacement mécanique, et une poudre de provenance industrielle* dont la concentration en impuretés actives** électriquement est de l'ordre de 10^{-7} .

Les dopants ont été introduits par incorporation au LiF, avant fusion, des quantités pesées de MgF_2, CoF_2 ou $MnCl_2$ .Dans ce dernier cas les examens ultérieurs aux rayons X ont révélé la présence de MnF_2 dans les échantillons les plus dopé par diffusion centrale[8] on a observé que le chlore est isolé, dispersé dans le réseau et immobile. Le chlore est apparemment déplacé par le fluor et ne devrait pas avoir une influence appréciable sur les comportements observés.

---

* Riedel de Haen

** Les impuretés peuvent être neutralisées par des ions divalents négatifs X^{--} (oxygène par exemple) pour former du MX[7] (annexe 1).

Le Ni^{++} a été introduit par diffusion à 700°K et sous vide, car le NiF_2 se décompose lors de la fusion du LiF .

La teneur en ions divalents positifs a été mesurée par activation neutronique et vérifiée dans le cas des cristaux dopés au Mn^{2+} , par résonance paramagnétique électronique, par comparaison avec un étalon de MnF_2 .

Le mode de fabrication des cristaux, ainsi que la forte teneur en oxygène de la poudre de LiF introduisent une certaine inhomogénéité dans la répartition des impuretés actives dans le lingot (annexe 1). Cet inconvénient, encore accentué dans le cas des cristaux dopés au Ni^{++}, impose de faire toutes les mesures comparatives sur le même échantillon.

2 - Mesure de la conductibilité. Le dispositif expérimental est classique, il permet de travailler en atmosphère contrôlée. Les mesures ont été effectuées en courant alternatif de 10c/s à 20 Kc/s pour les faibles résistances

($10^8\Omega$ à 10Ω), et en courant continu pour les résistances élevées ($10^8\Omega$ à $10^{13}\Omega$) à l'aide d'un iso-R-mètre puis d'un Keithley 610A dont la très faible constante de temps permet des mesures quasi instantanées de très fortes résistances (jusqu'à $10^{15}\Omega$) (annexe 2).

A haute température et à faible fréquence, le champ électrique local peut être perturbé par une charge d'espace (annexe 3). Dans ce cas nos mesures seront effectuées à 20 Kc afin que le comportement électrique du cristal soit toujours ohmique. La mesure de la résistance donne accès à la conductibilité :

$$\sigma = \frac{1}{R} \quad \frac{2L}{S} \quad .$$

Une partie de l'erreur expérimentale provient de l'incertitude des appareils de mesure (5 %). Le thermocouple n'étant pas en contact direct avec le cristal, il pourrait s'introduire une erreur systématique de $\pm$ 1°C entraînant un écart de 20 % sur la valeur de la conductibilité à basse température. Toutefois deux séries de mesures sont reproductibles à mieux que 5 % , même si entre les mesures le cristal a été reclivé.

Les mesures sont effectuées entre 4°C et 600°C, en montée continue de température (150°/heure), (à la préparation les cristaux sont refroidis de 600°C à la température ambiante à 50°/heure).

Les résultats expérimentaux seront portés sur des diagrammes

$$\log \sigma T = f(1/T) .$$

3- Etude de l'état des impuretés. Parallèlement à la conductibilité, certaines techniques spécifiques fournissent des renseignements complémentaires :

a - Etude des complexes dipolaires M^{++} $\boxplus$. Une technique, " thermo-courants ioniques "(ITC)[9] récemment mise au point, permet de mesurer une concentration de dipôles aussi faible que 5.10^{-7} [10]. Cette concentration est proportionnelle à l'intégrale du courant de dépolarisarion créé par la rotation des dipôles préalablement orientés dans un champ électrique. La méthode est applicable à tous les dopants.

b - L'étude du LiF dopé Mn^{++} par R.P.E. permet de déterminer

l'état de l'impureté et son environnement. Une cavité chauffante[11], à faible inertie thermique, permet des mesures à haute température.

c - L'étude du LiF dopé Mg^{++} et Ni^{++} par rayons X, à haute température, a été réalisée à l'aide d'une platine chauffante[12] permettant soit des mesures sur monocristaux, soit des mesures sur poudres (annexe 2).

II - CONDUCTIBILITE A HAUTE TEMPERATURE

La conductibilité électrique d'une substance est dite intrinsèque lorsque, à une température donnée, elle est identique pour tous les échantillons, quelle que soit leur pureté. La conductibilité due au déplacement des défauts de Schottky s'exprime par :

$$\sigma T = K' \exp\left(\frac{\Delta Si}{2k}\right) \exp\left(-\frac{2U+Ei}{2kT}\right) .$$

Ce comportement se manifeste lorsque la concentration de lacunes thermodynamiques -intrinsèques- excède celle des lacunes induites par le processus de compensation de charge.

De la pente de la droite $\log \sigma T = f(1/T)$ (fig.1) on déduit l'énergie de formation d'une paire de lacunes intrinsèques. L'énergie d'activation $U = 0{,}75$ eV de la mobilité sera déterminée plus loin.

On trouve $Ei = 2{,}64$ eV , en bon accord avec la détermination expérimentale de Haven (2,68 eV) et avec la valeur calculée (2,34 eV)[13].

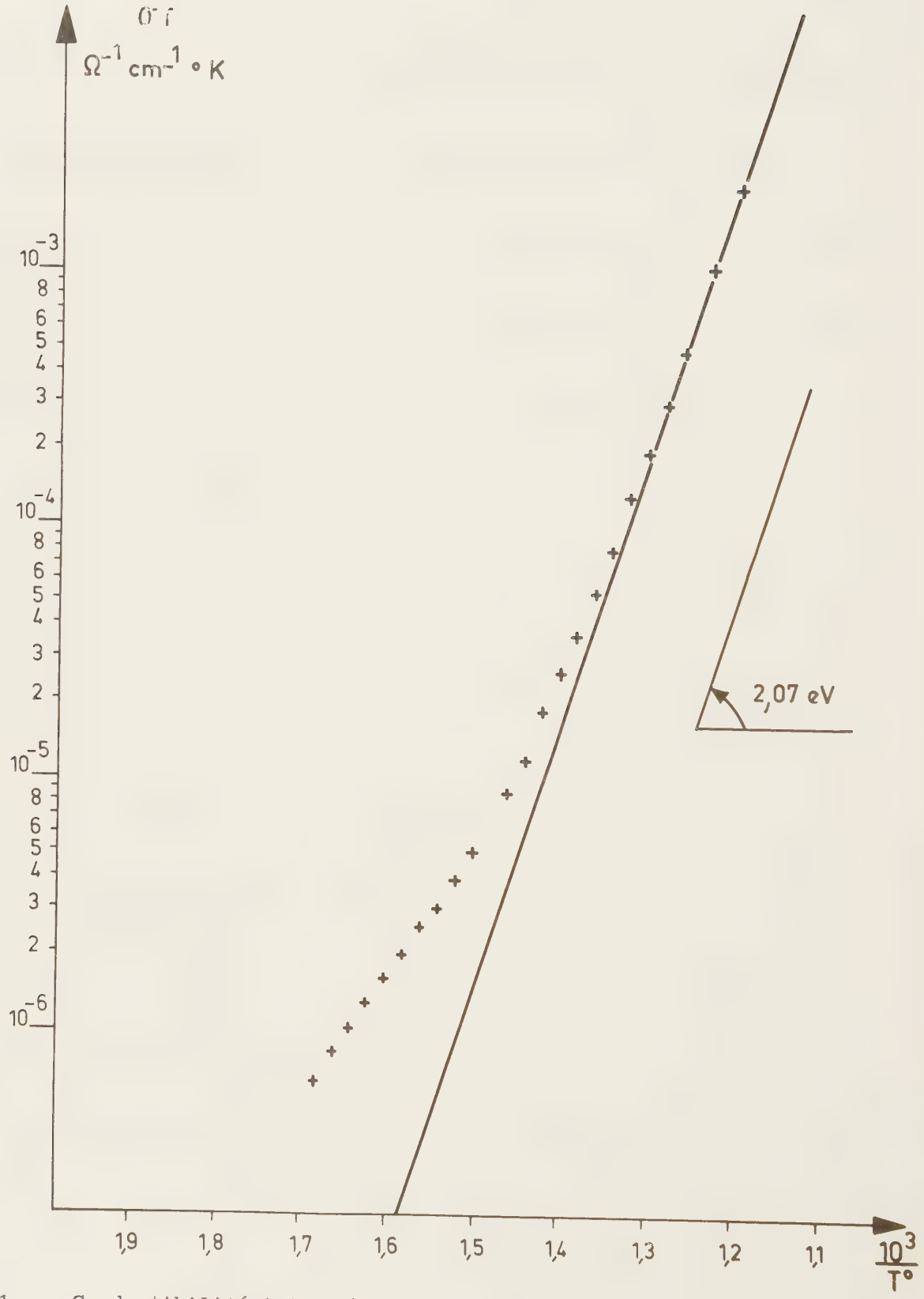


Figure 1 - Conductibilité intrinsèque.

A partir de la formule (2) $n_i = \exp\left(\frac{\Delta Si}{2k}\right) \exp\left(-\frac{Ei}{2kT}\right)$ *

on calcule l'accroissement d'entropie par défaut intrinsèque :

$$\frac{\Delta Si}{k} = 11 \ ,$$

$\frac{\Delta Si}{k}$ n'a pas d'interprétation théorique immédiate, mais sa valeur est du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement[14] pour NaCl(16,2 ±1) et KCl (7,1 ± 2,3).

En dehors de ce domaine intrinsèque, le comportement électrique du cristal dépend de la concentration en ions divalents positifs. C'est la conductibilité induite que nous allons étudier en détail (voir schéma fig.2).

1 - Conductibilité à nombre de porteurs constant

Dans les halogénures alcalins et les semi-conducteurs il est couramment admis que le nombre de porteurs est constant dans un certain domaine de température.

---

* Nous montrerons que l'on peut déduire la concentration de porteurs des mesures de conductibilité.

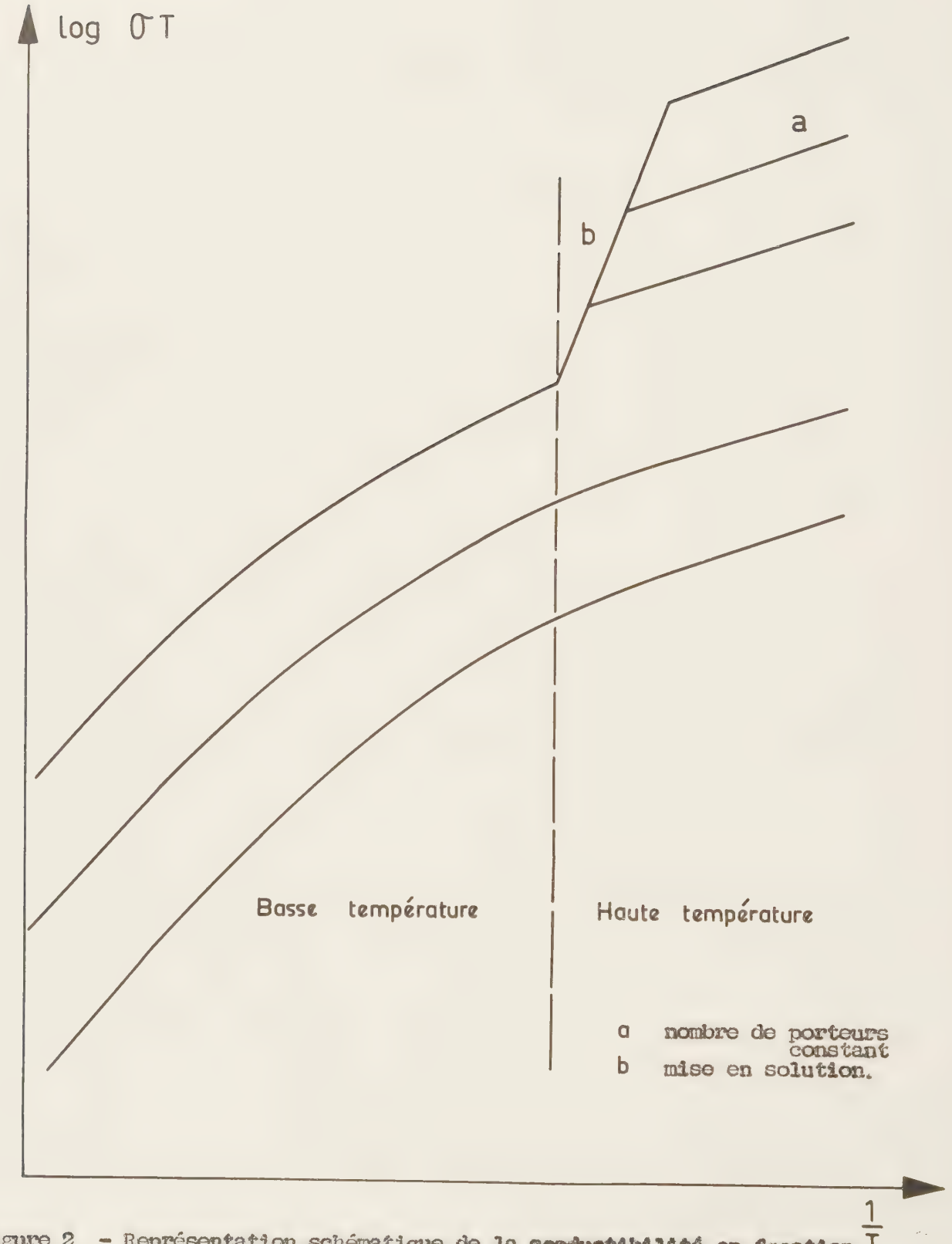


Figure 2 - Représentation schématique de la conductibilité en fonction de la température pour différentes concentrations.

Effectivement, on peut attribuer ce comportement aux cristaux de fluorure de lithium à partir d'une température T_o qui dépend de la nature (Mg^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}) et de la concentration* (10^{-6} à 10^{-2}) de l'inducteur divalent positif. La figure 3 résume les résultats expérimentaux.

Pour un cristal donné, $\log \sigma T$ varie linéairement en $1/T$, et la pente est la même (0,75 eV) pour toutes les concentrations, quelle que soit la nature de l'impureté. Classiquement nous attribuerons cette énergie à l'activation thermique de la mobilité des lacunes porteuses. Ce qui est en accord avec la valeur de $U = 0{,}74$ eV déterminée par R.M.N. sur des cristaux de Mn^{++} : LiF**[15].

La conductibilité s'écrit :

$$\sigma = N.n\ e\ \mu \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{K'}{eTN} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

d'où

$$\sigma T = K'n \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) .$$

---

* Pour observer ce comportement dans le cas des cristaux très peu dopés, il faut retrancher la conductibilité intrinsèque de la conductibilité mesurée, à chaque température.

** Nous désignerons par M^{++} : LiF les cristaux de LiF dopés au M^{++}.

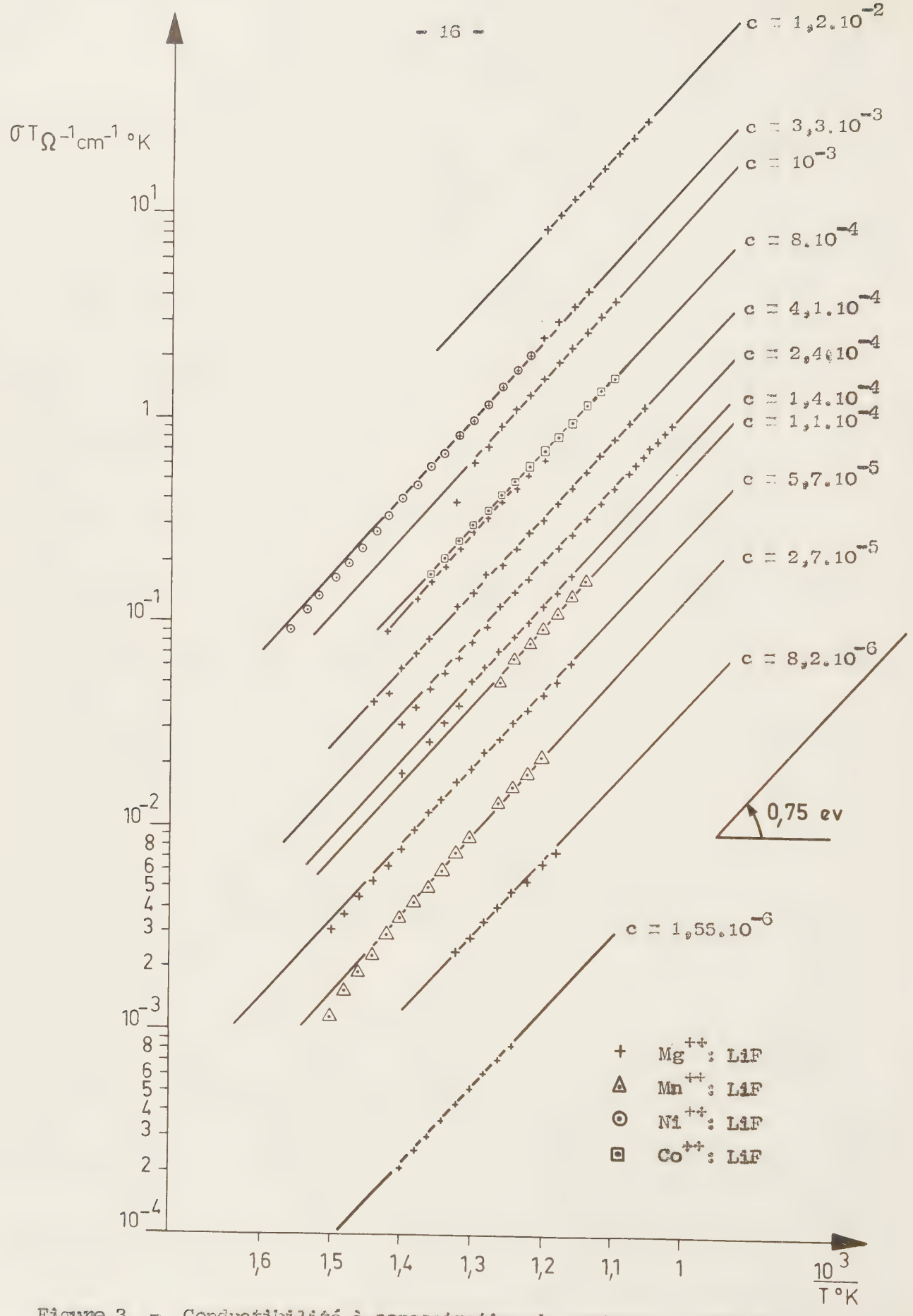


Figure 3 - Conductibilité à concentration de porteurs constante

Pour chaque cristal on détermine $K'n$ par extrapolation de la droite $\text{Log}\,\sigma T = f(1/T)$, à $\frac{1}{T} \rightarrow 0$. La figure (4) montre que ce facteur $K'n$ est proportionnel à la concentration en ions divalents positifs, mesurée par activation neutronique ou par RPE,

$$\frac{d}{dc}(K'n) = 2{,}8 \pm 0{,}2.10^{7}\Omega^{-1}\ cm^{-1}\ {}^{\circ}K\ , \qquad (6)$$

valeur indépendante de la nature de l'impureté. Dans le même domaine de température ($T > T_o$) le spectre de résonance paramagnétique électronique d'un cristal Mn^{2+} : LiF est composé de 6 raies de structure hyperfine (fig.5). Les 5 transitions électroniques sont confondues, ce qui caractérise l'ion manganèse en site cubique. L'intensité du spectre est indépendante de la température au-dessus de T_o et, corrections faites, égale à celle de la raie large caractérisant le MnF_2 observée à température ambiante. Donc tous les ions manganèse sont en position substitutionnelle en site cubique .

Nous étendrons ce résultat à toutes les impuretés (Mg^{++}, Ni^{++}, Co^{++}). Donc à haute température ($T > T_o$) <u>tous</u> les ions divalents, quelle que soit

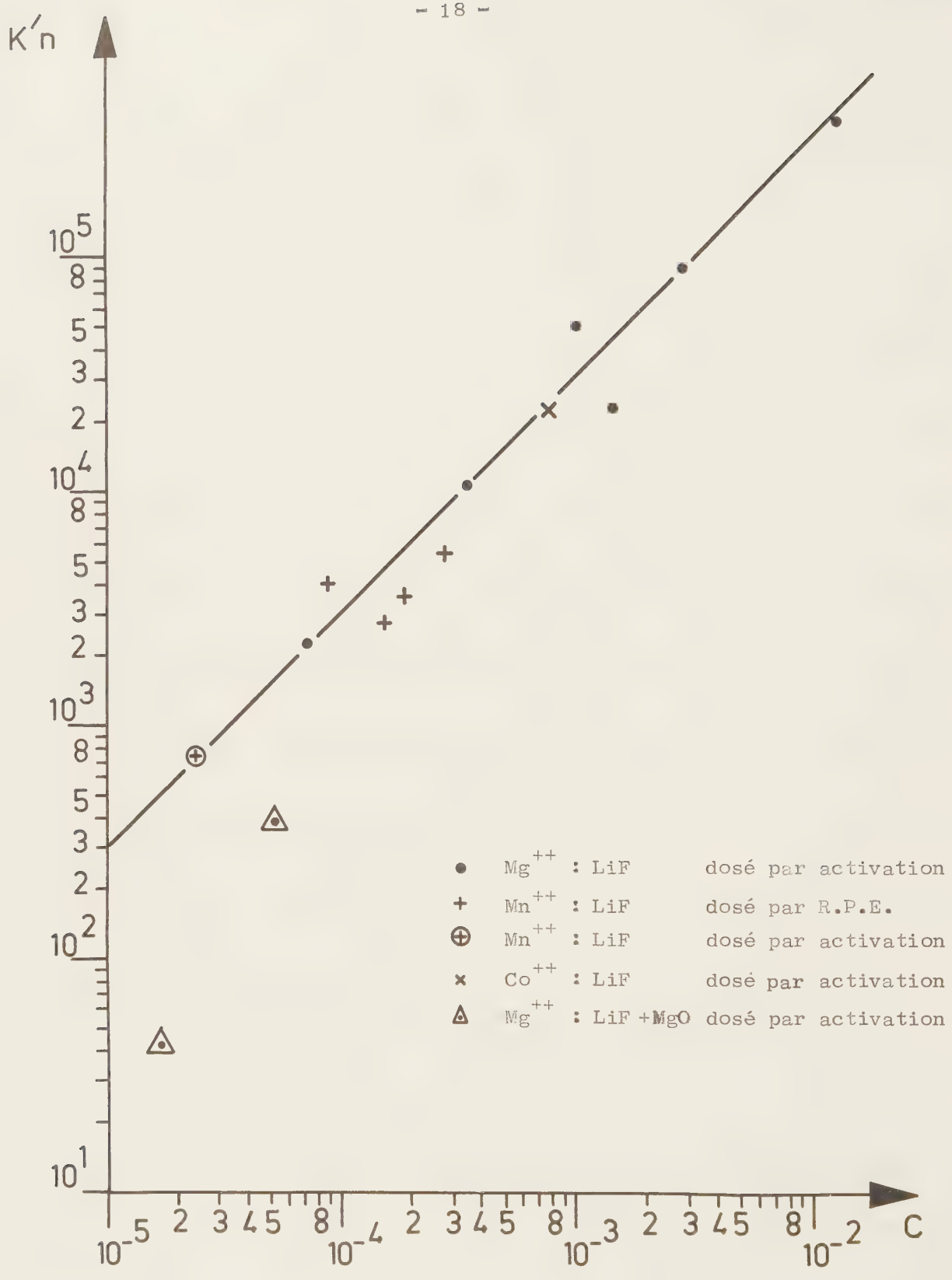


Fig.4 - Facteur préexponentiel K'n en fonction de la concentration en ions divalents

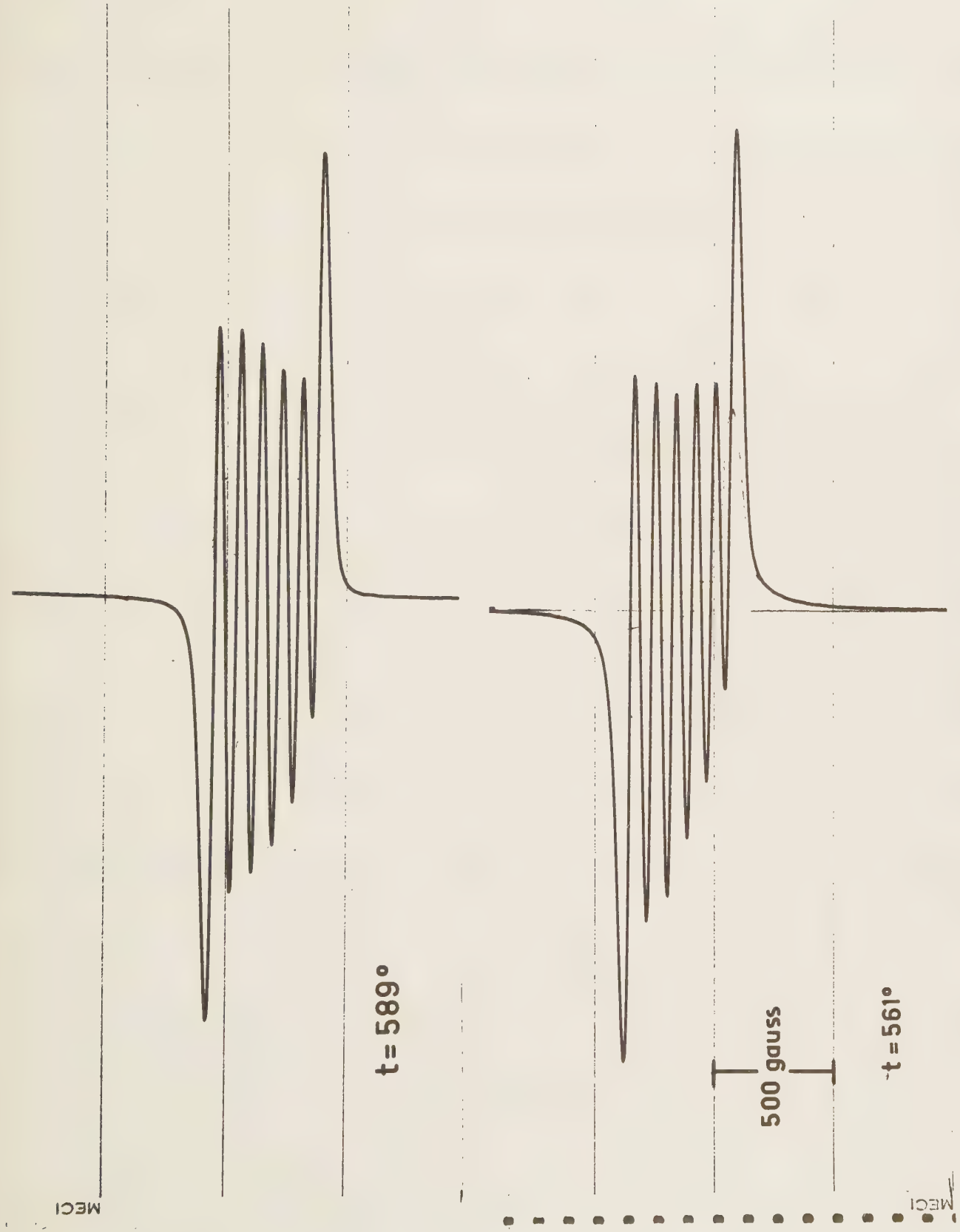


Fig.5 - Spectre de résonance du Mn^{++} en site cubique à haute température ($T - T_o$)

leur concentration, sont dispersés dans le réseau et isolés de leur lacune de compensation de charge.

Le nombre de lacunes libres est alors constant, proportionnel et nous l'admettrons égal, à la concentration totale d'ions divalents présents dans le LiF* .

La formule (6) s'écrit alors :

$$K' + n \frac{dK'}{dc} = \text{constante}$$

$$\text{donc} \quad \frac{dK'}{dc} = 0 \quad ,$$

et K' est une constante intrinsèque au LiF , soit :

$$K' = 2{,}8.10^{7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}\ {}^{\circ}K \ .$$

De l'expression $K' = N \frac{e^2 a^2}{k} . \nu . \exp\left(\frac{\Delta Sm}{k}\right)$, on déduit le terme de fréquence

$$\nu . \exp\left(\frac{\Delta Sm}{k}\right) = 1{,}5.10^{14}\ \ s^{-1}$$

---

* Nous ne parlons pas ici de la compensation possible de certaines impuretés par des ions divalents négatifs (annexe 1).

A toute température, nous admettrons que les porteurs sont les mêmes lacunes de lithium et qu'elles conservent la même loi de mobilité :

$$\mu = \frac{K'}{NeT} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \qquad \text{(fig.6)}$$

K' et U étant ainsi connus, nous pouvons, à chaque température, déduire la concentration de porteurs libres des mesures de conductibilité.

2 - Conductibilité à nombre de porteurs et d'inducteurs variables avec la température

Dans les cristaux fortement dopés, le nombre de porteurs augmente brusquement dans un domaine de température. L'étude parallèle, par conductibilité, par rayons X, et par R.P.E. montre que cet effet est dû à l'augmentation du nombre d'ions divalents en substitution provenant de la dissolution d'une phase condensée et ordonnée.

a - Conductibilité

Les mesures de conductibilité montrent que l'augmentation du nombre

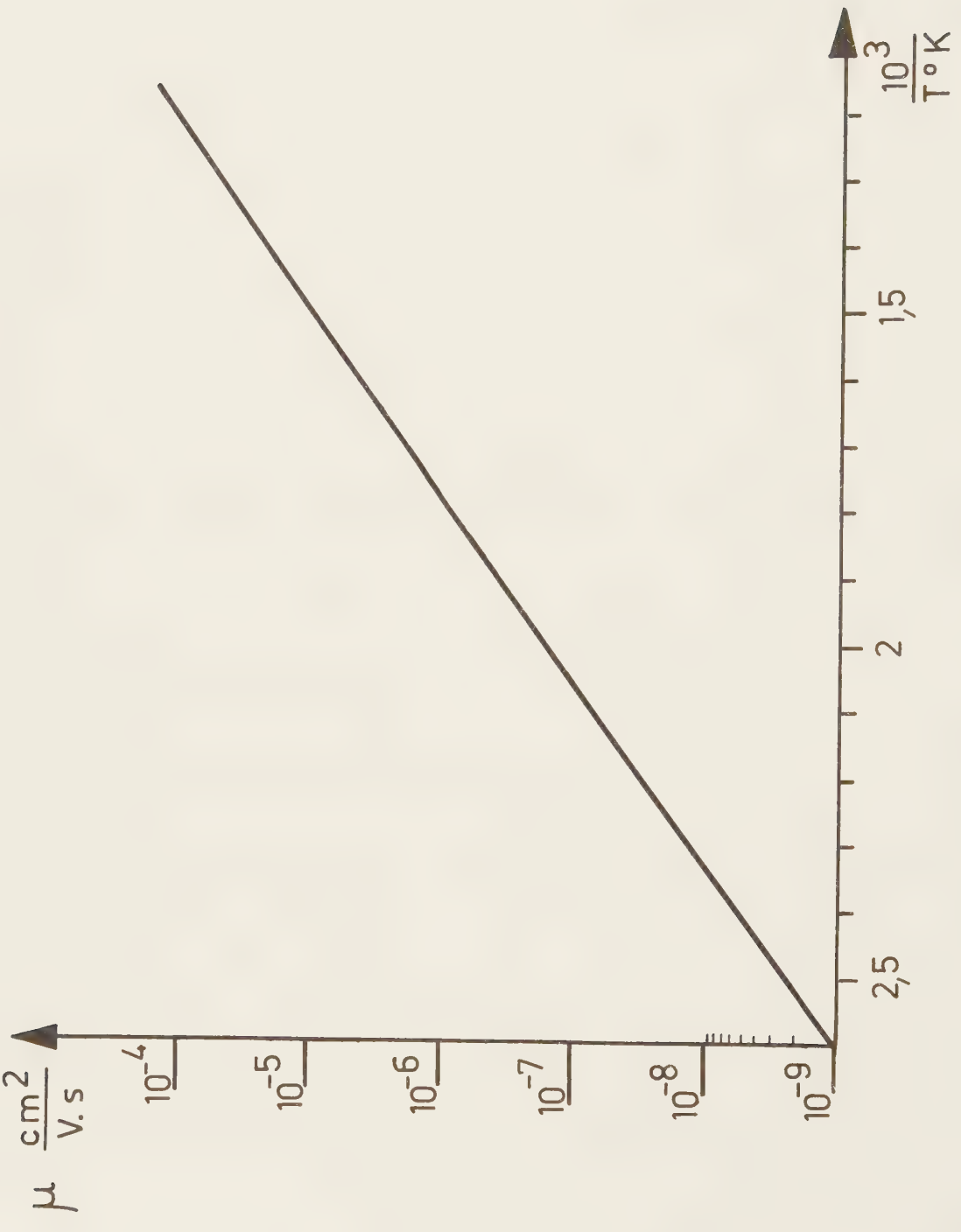


Fig.6 - Mobilité calculée des lacunes

de porteurs observée* dans les cristaux dont la teneur en impuretés est supérieure à une valeur critique ($c > c_{crit}$) peut dans ce faible intervalle de température s'écrire :

$$n = A \exp(-E/kT) \quad \text{où} \quad T_I < T < T_o \quad \text{(figs. 7 et 8).}$$

Les valeurs de T_I , c_{crit} et E interprétée comme l'énergie nécessaire pour introduire une lacune libre supplémentaire, sont résumées dans le tableau suivant :

	c_{crit}	T_I	E
Mg^{++} : LiF	2.10^{-4}	412°C	1,16 eV $\pm$ 0,02
Mn^{++} : LiF	1.10^{-5}	370°C	0,87 eV $\pm$ 0,05 eV
Co^{++} : LiF	-	350°C	0,9 eV $\pm$ 0,1
Ni^{++} : LiF	10^{-3}	300°C	0,75 eV $\pm$ 0,1

L'évolution du nombre de lacunes est réversible**. A l'équilibre, pour un type d'impureté donné, la valeur de la conductibilité ne dépend que de la température.

---

* Comportement décrit par Haven[17]

** Dans le cas des cristaux Mg^{2+} : LiF , la cinétique d'apparition des porteurs est si rapide qu'elle n'est pas détectable par nos méthodes de mesures mais lors du refroidissement, il faut attendre plusieurs heures avant d'atteindre l'équilibre.

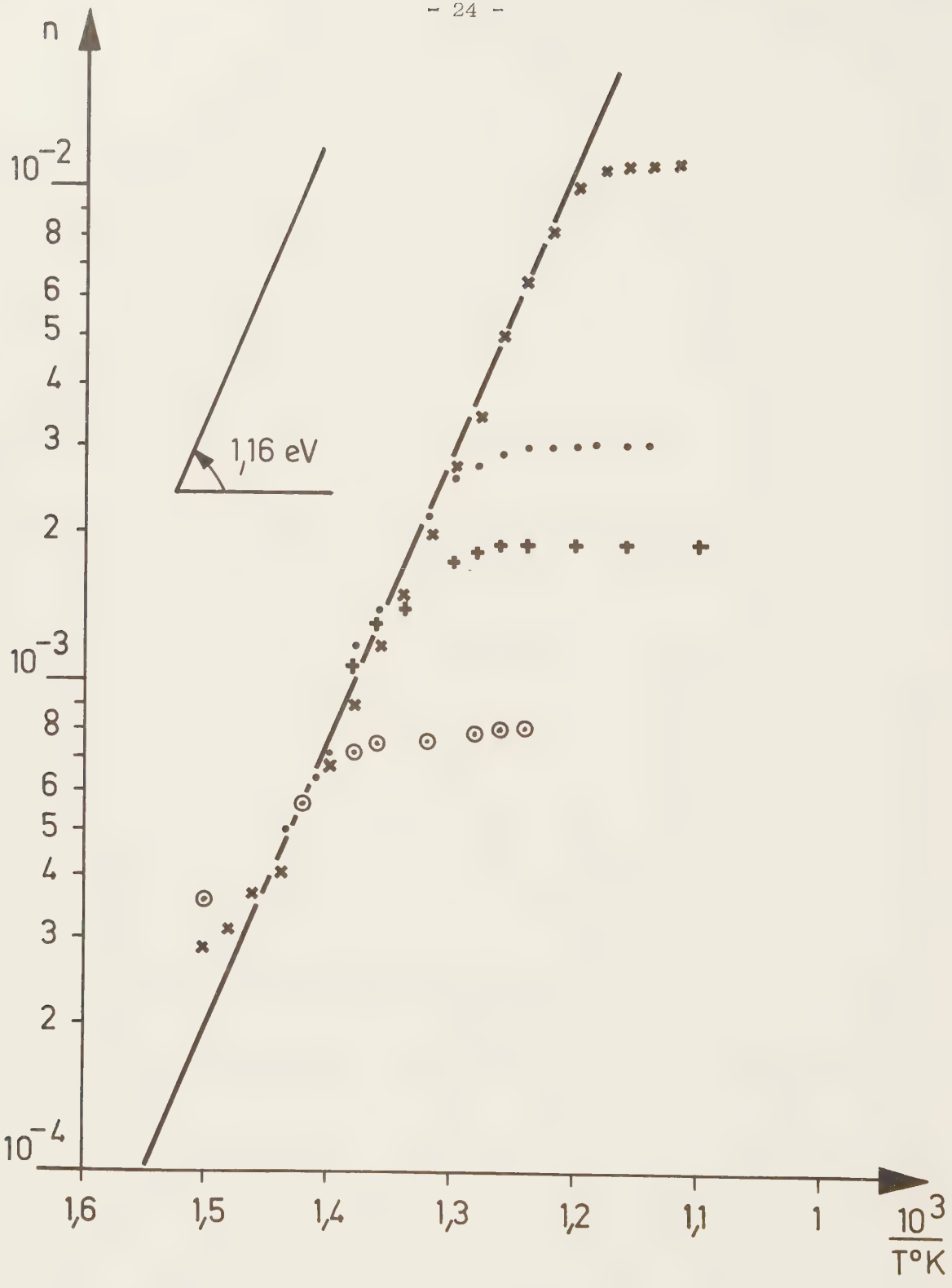


Fig.7 - Observation par conductibilité de la mise en solution du MgF_2 .

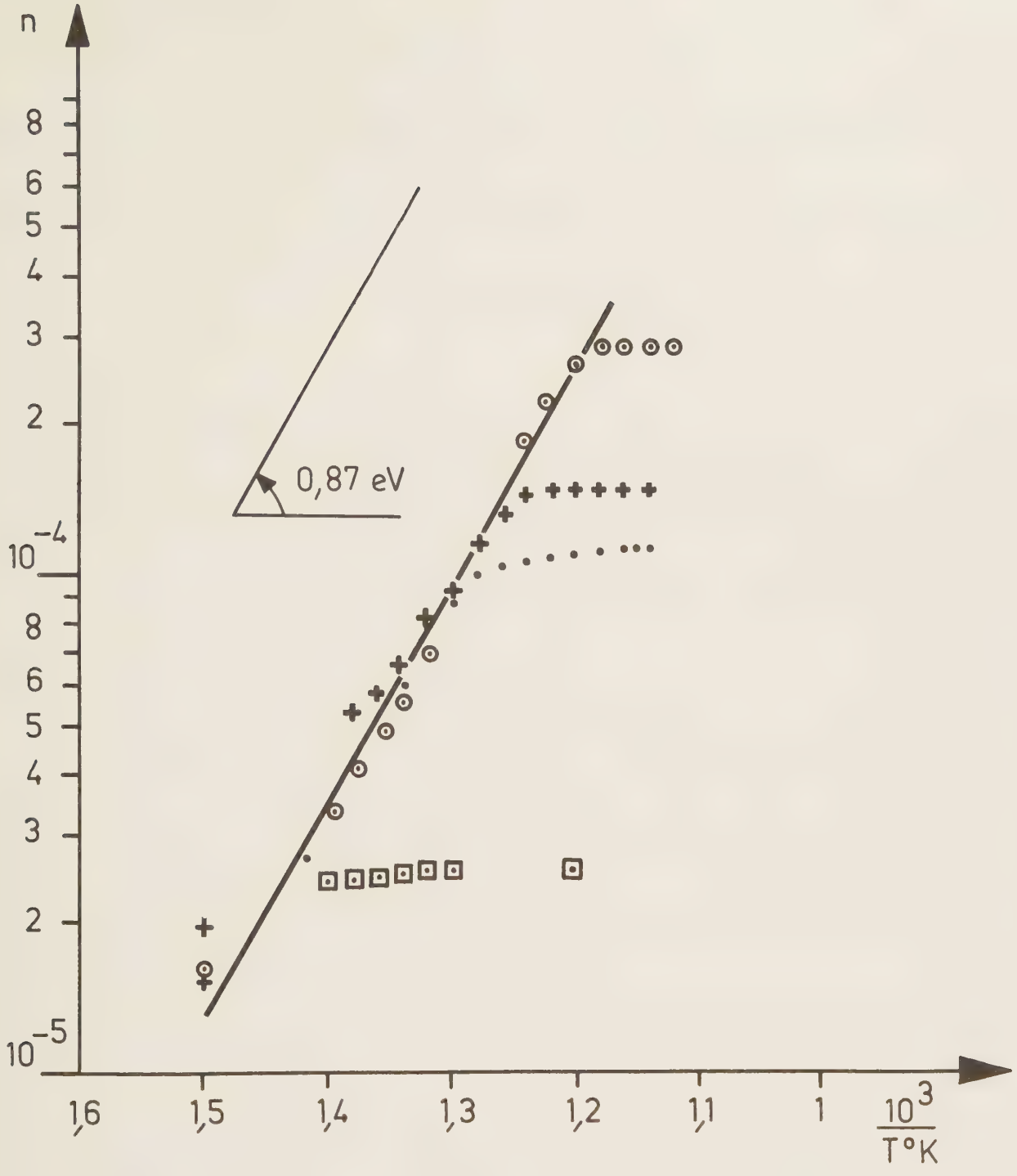


Fig.8 - Observation par conductibilité de la mise en solution du MnF_2 .

Les valeurs de T_o et de $\sigma(T_o)$ sont d'autant plus élevées que la concentration totale d'ions divalents est plus grande. Au-dessus de cette température le nombre de porteurs est constant (chapitre II-1).

b - Etude de ces cristaux par des méthodes complémentaires

A température ambiante, dans les cristaux fortement dopés ($c > c_{crit}$) on observe par des techniques spécifiques, des précipités.

L'étude par R.P.E., des cristaux contenant du Mn^{2+} révèle la présence de précipités de MnF_2. A température ambiante, le spectre de résonance d'un cristal Mn^{2+} : LiF se compose essentiellement d'une raie large (250 gauss) autour de $g = 2$ qui disparaît à 67°K, température de transition para → antiferromagnétique caractéristique du MnF_2* (fig.9).

---

* La présence d'une forme rassemblée de manganèse, autre que MnF_2, ne peut être détectée ; car à la température ambiante le spectre du MnF_2 étant très large, il masque autour de $g = 2$ tout autre phénomène de résonance, et nous n'avons pas fait de recherches systématiques au-dessous de 67°K.

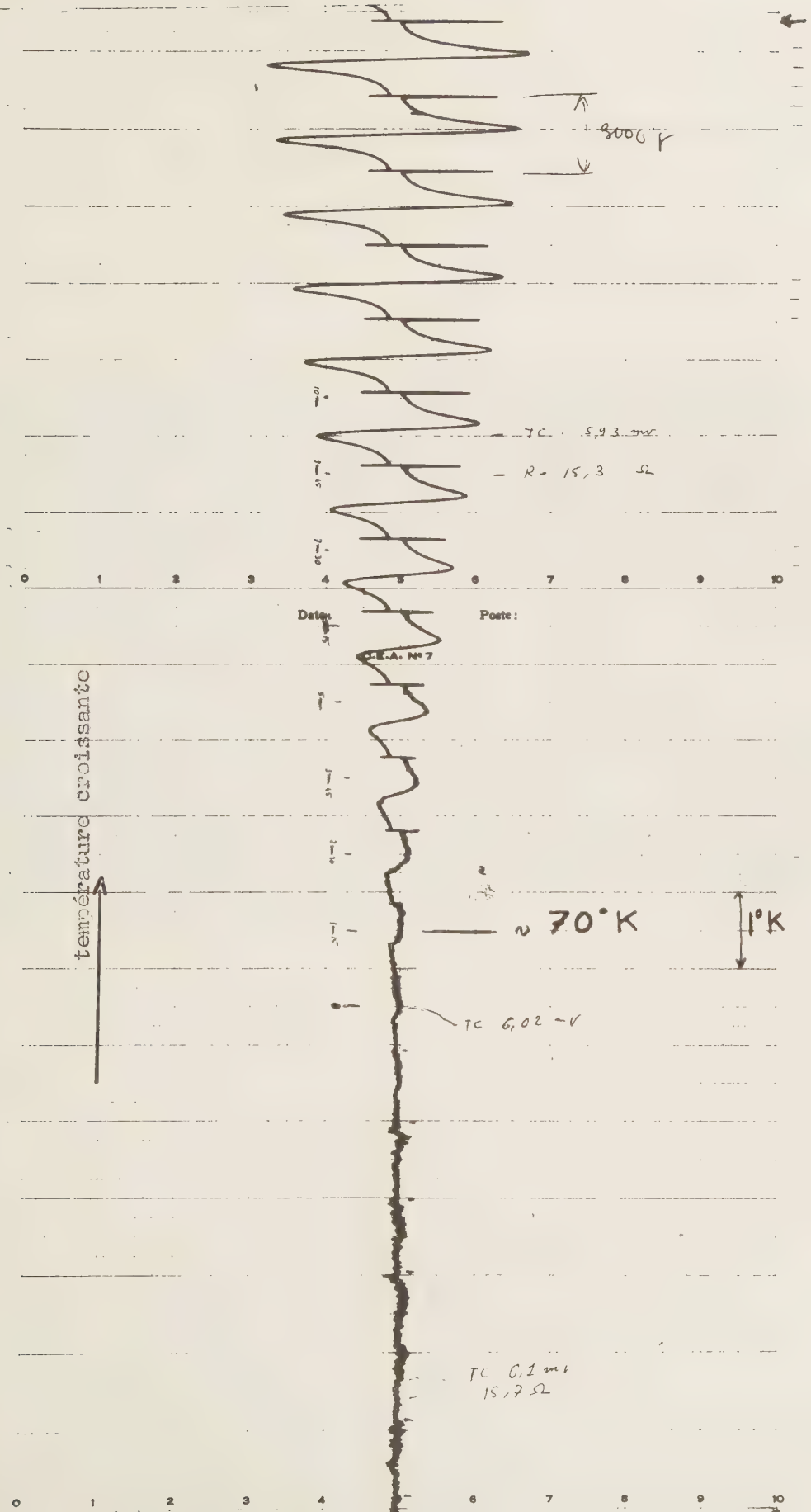


Fig.9 - Evolution du signal de R.P.E. du MnF_2 dans le LiF avec la température.

Lorsque la concentration en ions divalents est grande ($c > 5.10^{-3}$) les spectres de diffraction de rayons X présentent, selon les dopants, outre les raies caractéristiques du LiF, celles du MnF_2, MgF_2, CoF_2 et d'une structure ordonnée $NiLi_2F_4$ [18] (photo 1).

Lorsque ces précipités apparaissent, la conductibilité, le paramètre cristallin[19], et le nombre de dipôles[20][21] mesurés à la température ambiante ne varient plus : la limite de solubilité est atteinte.

i) Evolution de ces précipités avec la température

Les observations au microscope à platine chauffante, en lumière polarisée et en contraste de phase, confirment l'existence de précipités filiformes au sein du cristal Mg^{++} : LiF ($c = 1,2.10^{-2}$) [20] (photo 2). Ils disparaissent par chauffage et reprécipitent lors du refroidissement.

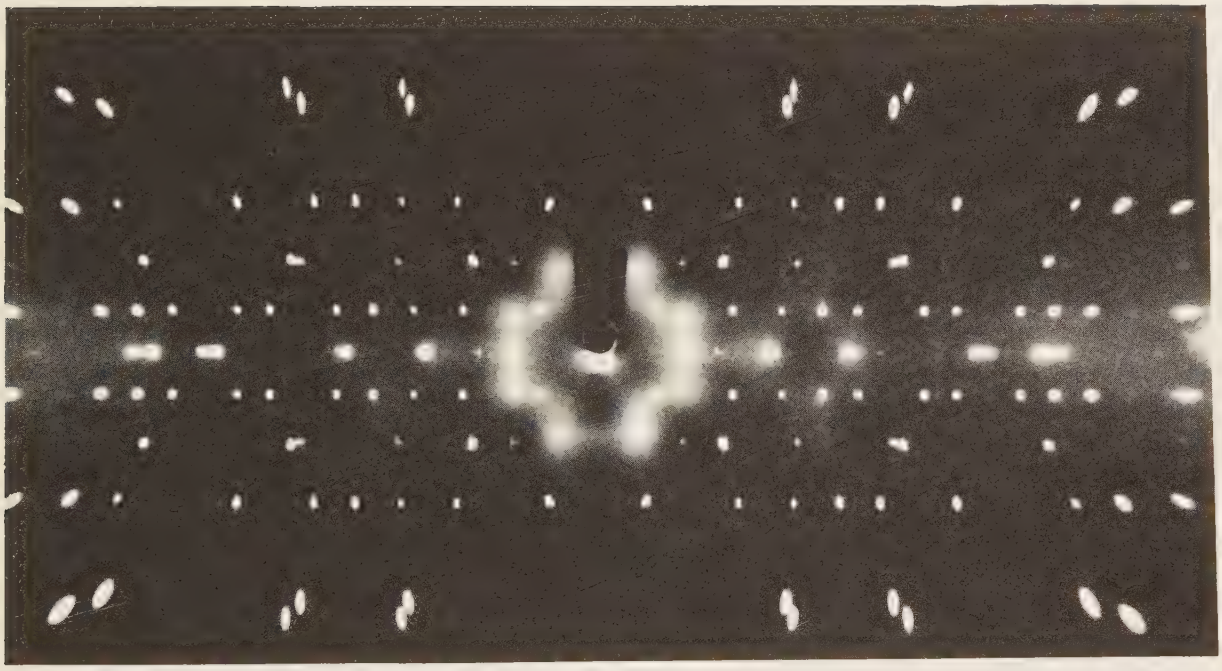


Photo 1 - Diagramme de cristal tournant.
Mise en évidence des précipités de $NiLi_2F_4$.

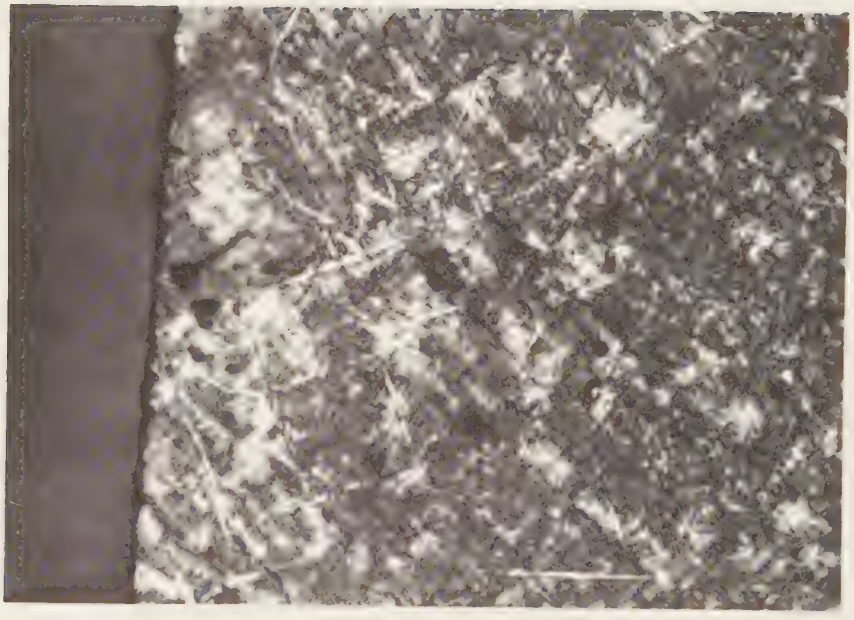


Photo 2 - Observation au microscope optique des précipités de MgF_2 .

Ce cristal (Mg^{++} : LiF, $c = 1{,}2.10^{-2}$) qui présente à la température ambiante un aspect laiteux devient transparent à haute température (fig.10).

L'étude par rayons X[12], à haute température, de la dissolution des précipités de MgF_2 a été effectuée sur des échantillons polycristallins obtenus soit par broyage de monocristaux ($c = 1{,}2.10^{-2}$) soit par mélange des poudres* de LiF et de MgF_2 ($c = 2{,}6.10^{-2}$ et $8{,}2.10^{-2}$). Nous avons vérifié que l'intensité des raies (111) et (200) du LiF, reste indépendante de la température. L'intensité de la raie (110) du MgF_2 diminue** progressivement à partir de 412°C jusqu'à sa disparition à une température T_2 à laquelle les précipités deviennent trop petits pour être détectés par rayons X ($T_2 \neq T_o$). La loi de dissolution des précipités de MgF_2 est :

$$c_r = B \exp(-E/kT) , \qquad \text{(fig.11)}$$

---

* Nous avons préalablement chauffé à 600°C ce mélange afin que le magnésium diffuse dans le LiF. Les mesures sont, alors, reproductibles.

** La cinétique de dissolution est très rapide contrairement à celle de précipitation.

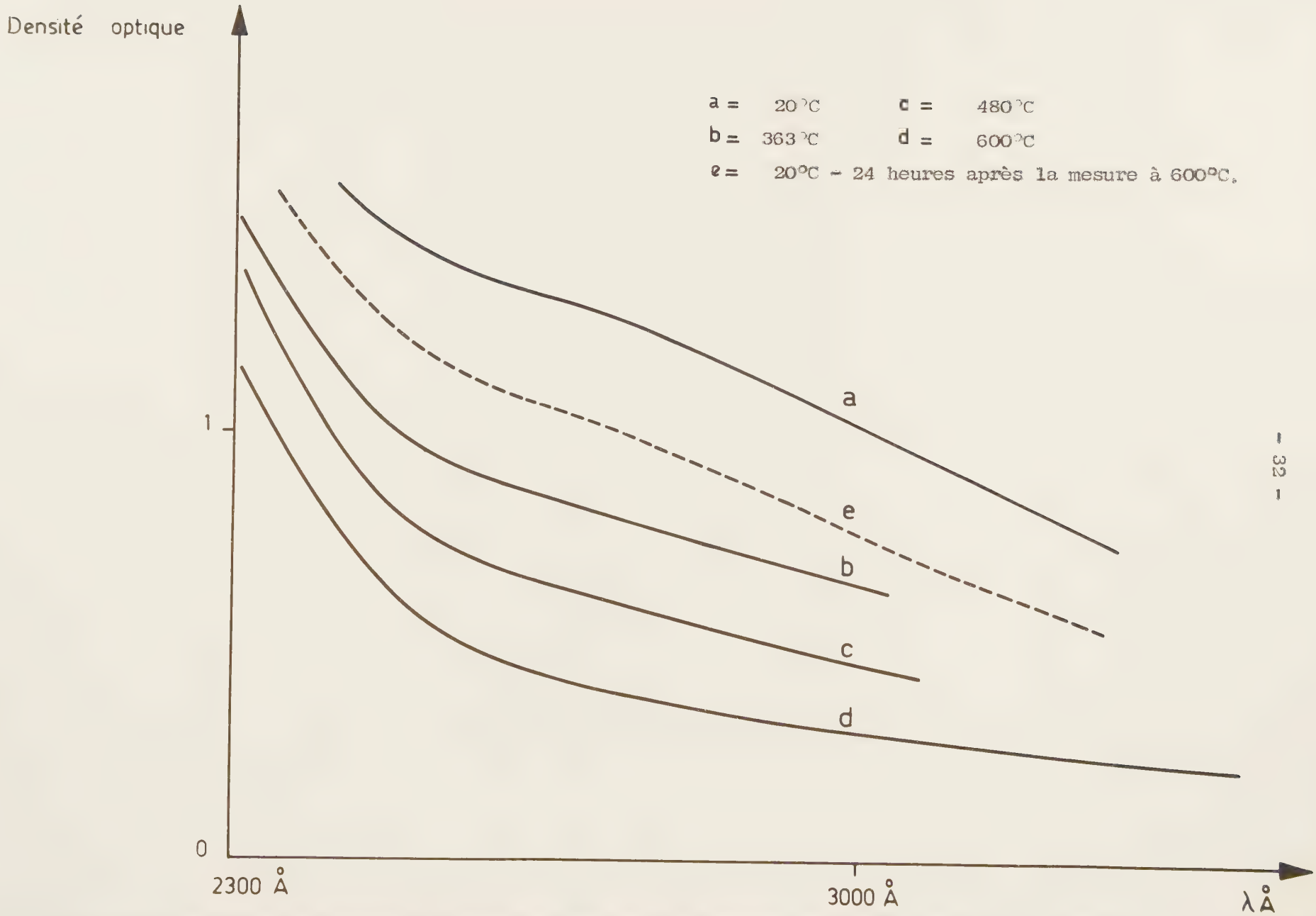


Figure 10 - Evolution du spectre d'absorption optique d'un cristal de Mg^{++} ; LiF ($c = 1,2.10^{-2}$) avec la température

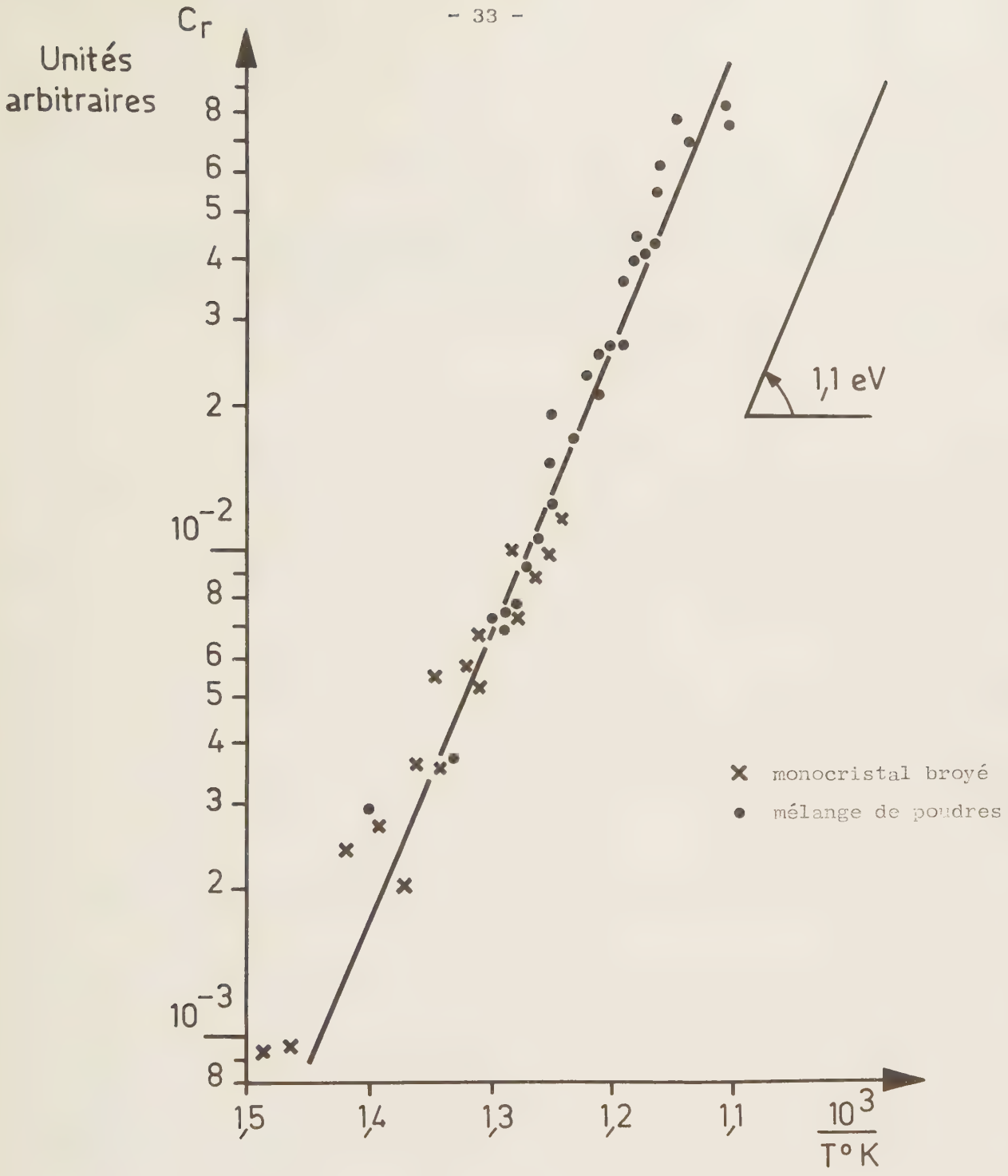


Fig.11 - Mise en solution du MgF_2 (rayons X).

c_r représente la fraction de MgF_2 dissoute, mesurée par la différence entre l'intensité maximale et l'intensité à la température T . L'énergie nécessaire pour dissoudre une molécule de MgF_2 est :

$$E = 1,1 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV} \quad .$$

Dans le cas des cristaux Ni^{2+} : LiF l'intensité de la raie (400) du $NiLi_2F_4$ diminue également par chauffage. Enfin pour les cristaux Mn^{2+} : LiF le spectre de R.P.E. caractéristique du MnF_2 diminue quand la température croît. Donc, les phases précipitées : MgF_2 , MnF_2 , $NiLi_2F_4$ se dissolvent à haute température.

ii) Augmentation du nombre d'ions divalents en solution dans le réseau

L'étude par R.P.E., à haute température, des cristaux Mn^{++} : LiF montre que six raies de structure hyperfine, caractéristiques de l'ion Mn^{++} en site cubique[16] apparaissent dès 350°C et croissent jusqu'à la température T_o (Fig.12). On évalue la concentration c d'ions Mn^{++} substitutionnels d'après l'intensité intégrée de ces raies convenablement corrigée[11]. La variation de la concentration d'ions Mn^{2+} en solution suit la loi :

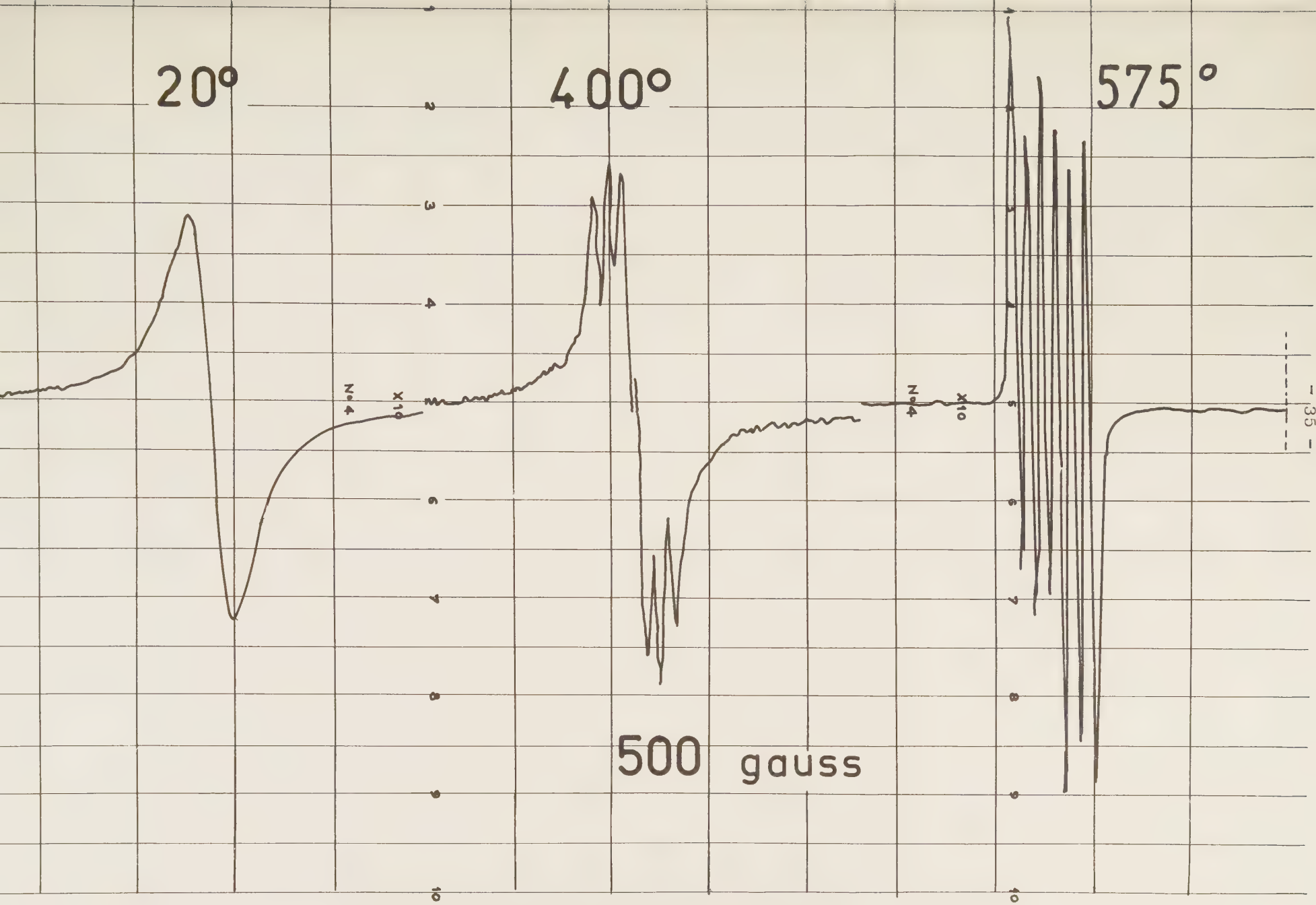


Fig.12 - Apparition progressive de la structure hyperfine.

$$c = B \exp\left(-\frac{0,8}{kT}\right) \qquad \text{(fig.13)}$$

où 0,8 eV représente l'énergie nécessaire pour introduire un ion supplémentaire en solution dans le réseau.

A haute température, la concentration de complexes $Mn^{++}\boxed{+}$ est toujours inférieure à 5.10^{-6}, limite de détection de l'appareil. En effet, le spectre de résonance ne présente pas de structure fine caractéristique de l'ion Mn^{2+} en champ axial (impureté-lacune en position de premier voisin). Donc lors de la mise en solution, la plus grande partie du manganèse est isolée de sa lacune de compensation de charge.

Le paramètre cristallin croît avec la concentration des ions divalents positifs en substitution dans le réseau[19]. Les mesures par rayons X sur des monocristaux de Mg^{2+} : LiF ($c = 1,2.10^{-2}$) montrent que la différence Δa entre la dilatation totale et la dilatation thermique* croît entre 412°C

---

* La dilatation thermique du LiF a été mesurée sur des monocristaux de LiF non dopés ($c < 10^{-7}$).

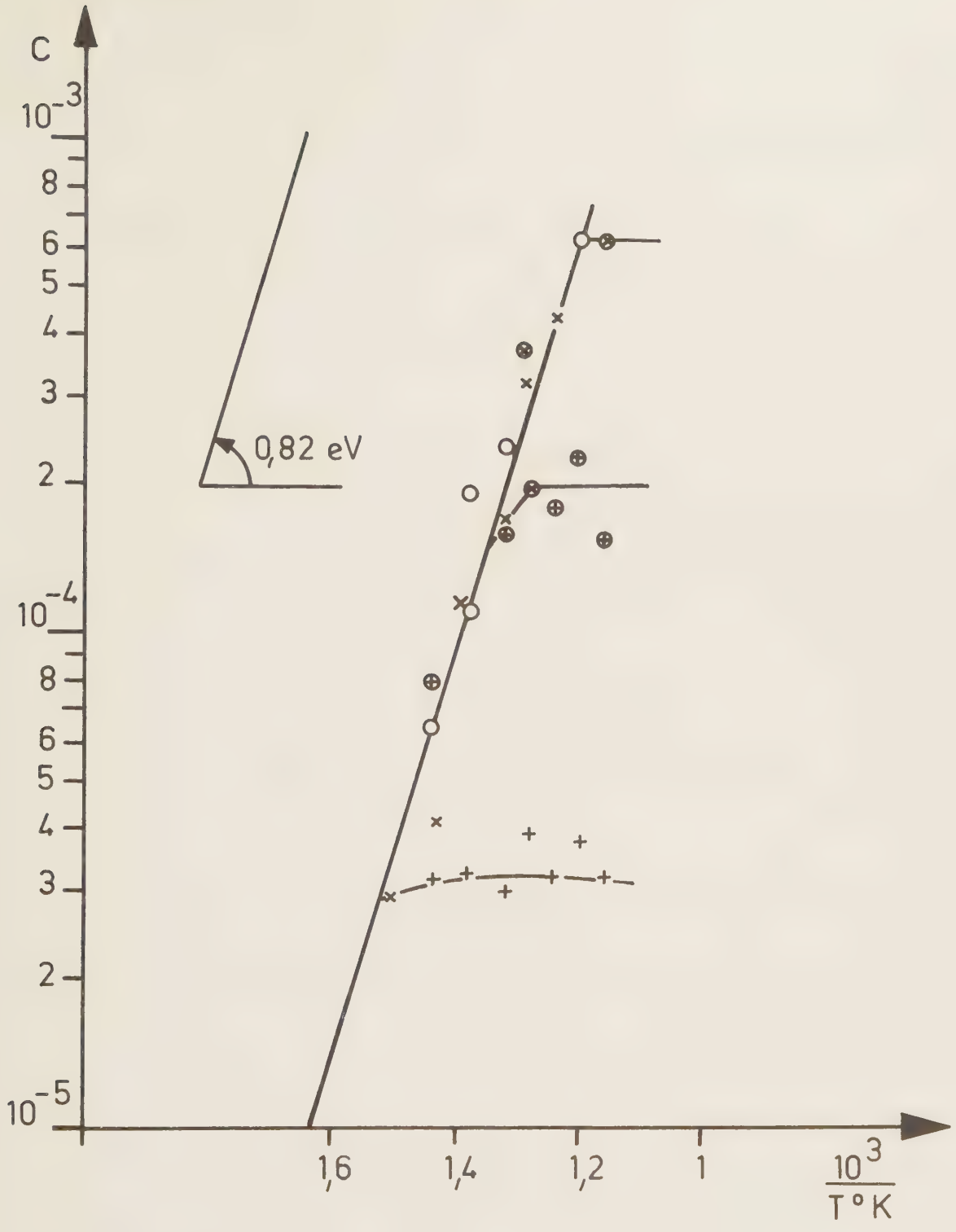


Fig.13 - Mise en solution du UF_2 (B.P.E.).

et 560°C suivant la loi :

$$\Delta a = D \exp\left(-\frac{1,15}{kT}\right) \qquad \text{(fig.14)}$$

puisque $\Delta a \propto c$ $\qquad c = F \exp\left(-\frac{1,15}{kT}\right)$

1,15eV représente l'énergie nécessaire pour introduire un ion Mg^{++} supplémentaire dans une solution supposée idéale.

Pour tous les cristaux ($c > c_{crit}$) il existe donc un domaine de température ($T_I < T < T_o$) dans lequel la concentration d'ions Mg^{++} et Mn^{++} en solution croît suivant une loi activée thermiquement.

c - Comparaison des résultats et conclusion

L'augmentation brusque du nombre de porteurs est due à la dissolution dans le LiF des précipités. En effet l'étude des trois processus :

- augmentation de la concentration de lacunes libres,
- disparition de la phase précipitée,
- augmentation de la concentration d'ions M^{++} en solution,

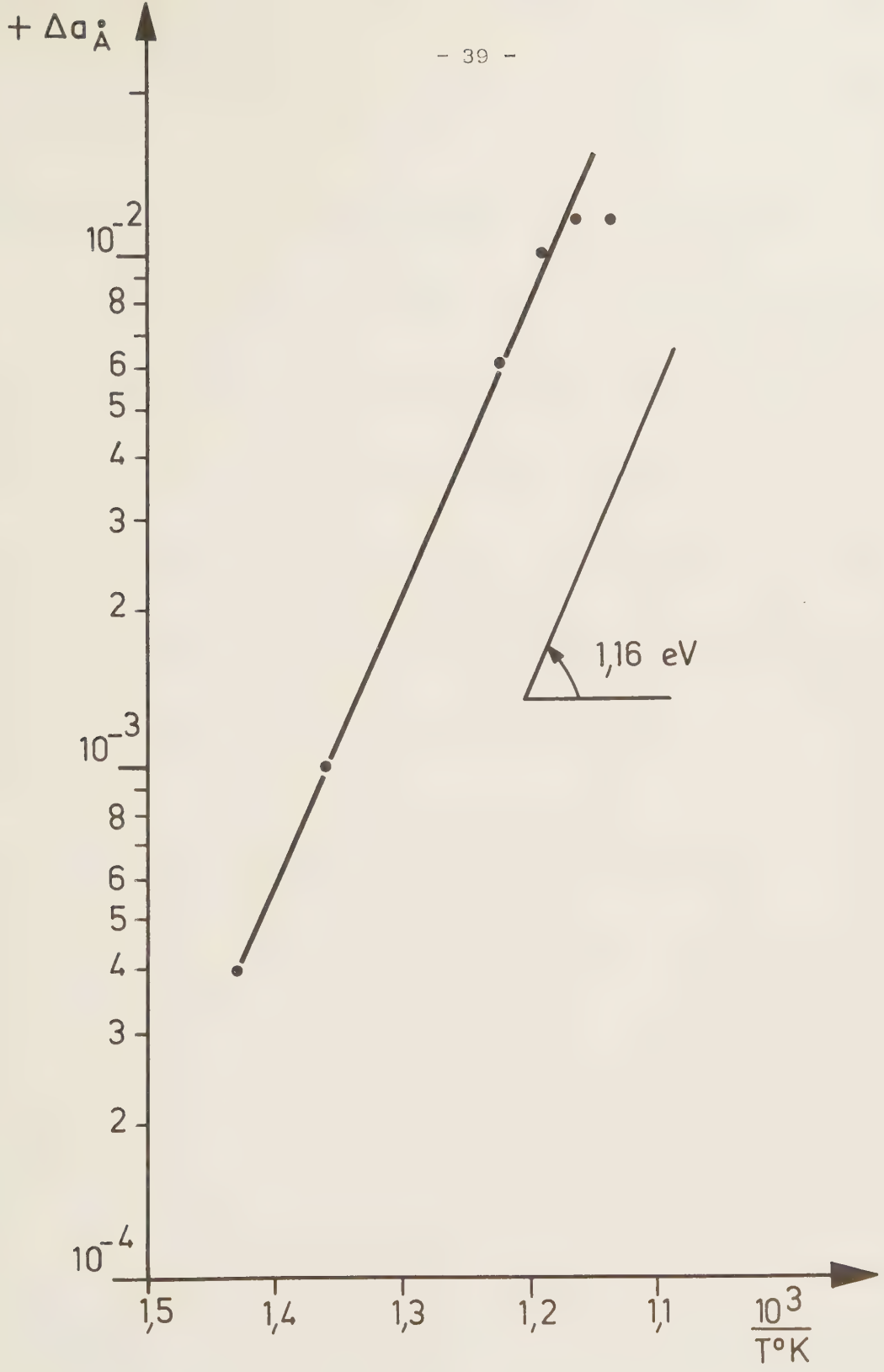


Fig.14 - Observation de la mise en solution du MgF_2 par mesure du paramètre cristallin.

conduit pour chaque type de dopant à la même valeur de T_I et de l'énergie E .

Dans le cas des mesures de conductibilité, cette énergie devrait comporter deux termes : l'un associé à l'augmentation de la concentration d'ions divalents en solution (mesuré par rayons X et RPE), l'autre lié à la dissociation thermique du dipôle $M^{++}\boxplus$. Les différentes méthodes de mesures conduisant à la même valeur de E , l'énergie réelle de dissociation du dipôle, à ces températures et concentrations, est inférieure ou égale à l'incertitude de la mesure ($\pm$ 0,10 eV).

La concentration de complexes reste donc toujours très faible*. Lorsque $T > T_I$ la concentration de lacunes est donc sensiblement égale à la concentration d'impuretés en substitution.

La loi de dissolution des précipités :

$$c = A \exp(-E/kT) .$$

se justifie aisément si l'on considère la solution solide comme idéale (pas

---

* La justification théorique en sera donnée au chapitre suivant.

d'interaction à grande distance entre les défauts chargés).[27]

Soit respectivement μ_1 et μ_2 les potentiels chimiques de M^{++} dans le corps pur et de M^{++} en solution dans le LiF . A l'équilibre :

$$\mu_1 = \mu_2 \quad ,$$

or dans une solution idéale :

$$\mu_2(T,P,c) = f(T,P) + RT \log c \quad .$$

Si E est l'énergie de dissolution partielle, à pression et à volume constant,

$$c = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad .$$

Lorsque la concentration est élevée, les défauts interagissent entre eux (voir chapitre suivant) ; l'approximation de la solution idéale n'est plus valable et E devrait varier avec la température. La précision des mesures n'est pas suffisante pour mettre en évidence cette variation.

Lors de la dissolution des précipités, les ions fluor ne se déplacent pas et le métal M^{++} diffuse dans le LiF sans entraîner de variation de volume.

En effet, les deux phases MgF_2 et LiF sont épitaxées[20][22]

$$(100)\ MgF_2 \,||\, (111)\ LiF$$

$$(011)\ MgF_2 \,||\, (0\bar{1}1)\ LiF$$

et les réseaux de fluors sont identiques (dans la direction (110) la distance entre 2 fluors est 2,29 Å dans le MgF_2 , 2,33 Å dans le LiF). Le volume moléculaire du MgF_2 (32,55 $Å^3$) étant double de celui du LiF (16,3 $Å^3$), un ion Mg^{++} se substitue à deux lithium sans variation de volume.

Une situation similaire existe dans le cas des cristaux Mn^{++} : LiF et Ni^{++} : LiF .

La conclusion de ce chapitre est que dès 400°C , la concentration de lacunes libres est pratiquement égale à celle des impuretés en substitution, quelle que soit cette concentration.

III - CONDUCTIBILITE A BASSE TEMPERATURE

Aux plus basses températures, nous admettrons que la concentration des ions divalents en substitution dans le réseau, est constante. Par contre la concentration de lacunes libres dépend de la température. Le but de cette étude est de trouver la loi qui lie ces deux grandeurs.

La loi d'action de masse aboutissant à la relation* :

$$\frac{p}{(1-p)^2} = Zc \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \qquad (1)$$

est basée sur deux hypothèses :

1). Un ion divalent et une lacune peuvent être associés.

2). Ces complexes sont en équilibre thermodynamique avec les lacunes libres.

Lacune et ion divalent associés constituent un dipôle électrique dont la présence peut être révélée par absorption diélectrique ou par thermo-courant ionique. La concentration de lacunes libres est déterminée par les mesures de conductibilité.

---

* Voir introduction

1 - Résultats des mesures de conductibilité

Les courbes $\log \sigma T = f(1/T)$ se déduisent approximativement les unes des autres par une translation parallèle à l'axe des ordonnées (figs. 15, 16), et la pente à basse température dépend peu de la nature de l'impureté.

dopant	Mg^{++}	Mn^{++}	Co^{++}	Ni^{++}
pente	1,12 $\mp$ 0,02eV	1,15 $\mp$ 0,05eV	1,1 $\mp$ 0,05eV	1 $\mp$ 0,03eV

C'est à partir de ces valeurs que Bergé [5] a obtenu une énergie de liaison du complexe $Mg^{++}\boxed{+}$ de 0,7 eV .

A chaque température, la loi de variation de la conductibilité avec la concentration totale d'impuretés est mal définie, elle dépend de l'histoire thermique des cristaux étudiés. Mais la conductibilité n'est pas proportionnelle à la racine carrée de la concentration. Nous pensons donc que l'équilibre entre lacunes libres et lacunes liées n'intéresse pas la population totale des lacunes d'ions positifs induites dans le réseau.

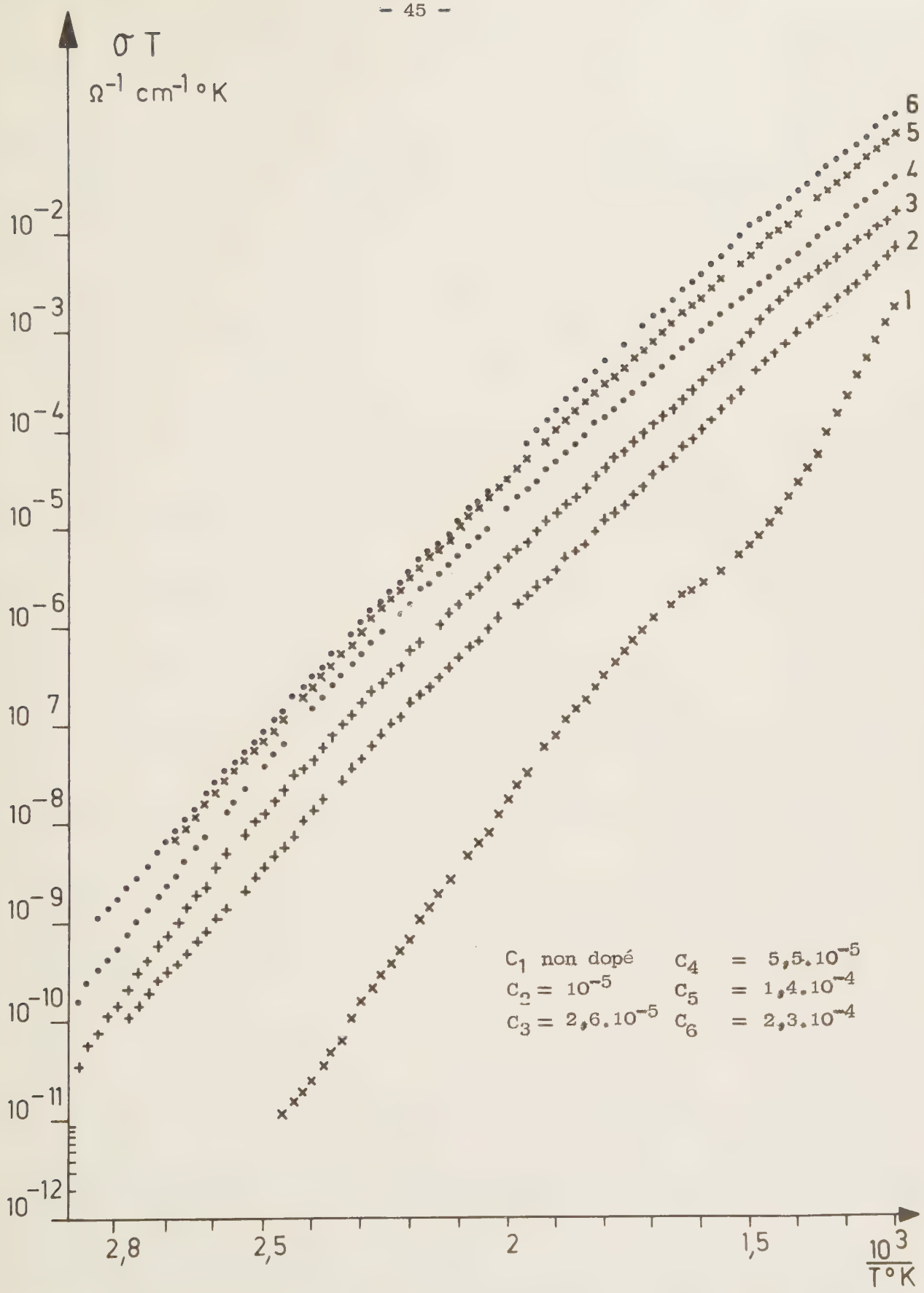


Figure 15 - Conductibilité à basse température des cristaux Mg^{++} : LiF

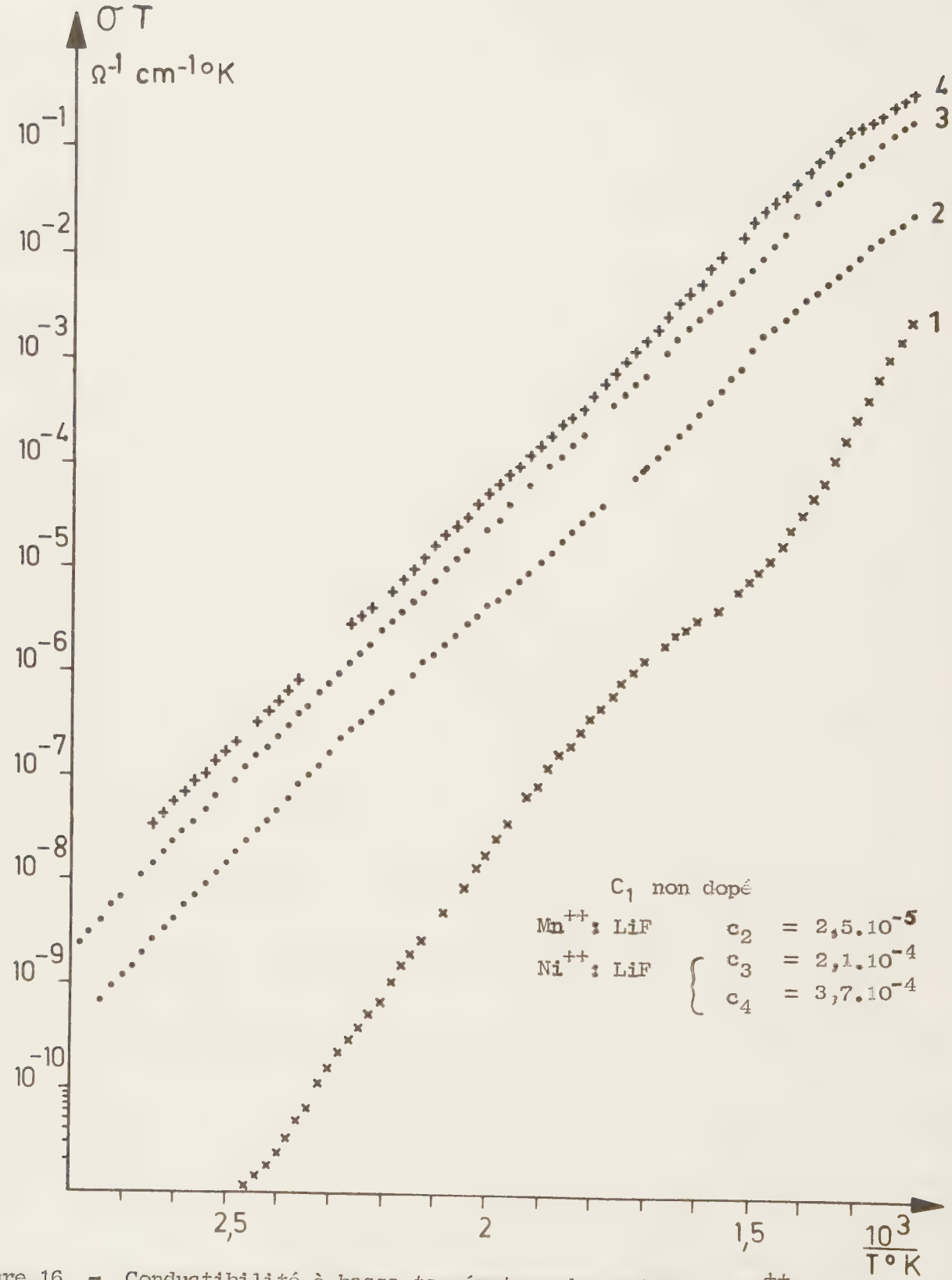


Figure 16 - Conductibilité à basse température des cristaux Mn^{++} : LiF et Ni^{++} : LiF.

Le comportement électrique des cristaux étant qualitativement le même quelle que soit la nature de l'ion divalent présent, nous rapportons en détail les résultats expérimentaux obtenus sur des cristaux Mg^{2+} : LiF pour des concentrations variant de 10^{-6} à 2.10^{-4} .

2 - Etude des dipôles

Par absorption diélectrique, Petiau[20] a observé que, dans un cristal refroidi lentement, le nombre de dipôles est, quelle que soit la concentration totale d'impuretés, inférieur à la limite de détection de l'appareillage (10^{-5}). Après trempe de 400°C à la température ambiante, le nombre de dipôles devient égal à la concentration d'ions divalents (si $c < c_{crit}$) et, par recuit, les dipôles se regroupent pour former des agglomérats non dipolaires (trimères ou polymères).

Si l'on admet que dipôles et lacunes libres sont en équilibre thermodynamique, les mesures de conductibilité et d'absorption diélectrique restent inconciliables. En effet, la conductibilité à température ambiante d'un cristal

refroidi lentement, est très sensible à la présence d'ions divalents positifs, alors que l'absorption diélectrique ne permet pas de déceler de dipôles dans ces cristaux. L'effet de la trempe sur la conductibilité est faible, alors qu'il est déterminant pour l'absorption diélectrique (le nombre de dipôles mesuré passe de moins de 10^{-5} jusqu'à un nombre égal à celui des ions divalents susceptibles de rester en solution).

Les mesures par I.T.C, effectuées par Laj[10], sont sensibles à des concentrations de dipôles aussi faibles que 5.10^{-7} et permettent une détermination à 10% près. Sous champ électrique (10^{4}V/cm) on oriente les dipôles à -50°C, pendant un temps t (connu) supérieur au temps de relaxation, puis on les "gèle" à la température de l'azote liquide et on supprime le champ électrique. Lors du réchauffement, le courant de dépolarisation est enregistré. De l'intégrale de la courbe ainsi obtenue, on déduit la polarisation totale. Le nombre de complexes dipolaires s'en déduit immédiatement en admettant :

1). qu'ils n'interagissent pas entre eux, ce qui est raisonnable, les

courbes pouvant s'interpréter en termes de relaxation de Debye.

2). qu'ils sont constitués d'une lacune et d'un ion divalent positif en premier voisin. Le moment électrique élémentaire vaut :

$$\mu = e \times \frac{a\sqrt{2}}{2} \cong 13{,}67 \text{ D} \quad .$$

La concentration de dipôles dépend effectivement du traitement thermique du cristal : un cristal refroidi à 50°/heure à partir de 700°C présente une concentration de dipôles c_o inférieure à la concentration c d'ions divalents dosée (tableau **) ; les deux concentrations deviennent approximativement égales[21] après trempe de 600°C jusqu'à la température de l'azote liquide (si $c < c_{crit}$ *) ; enfin le nombre de dipôles diminue au cours d'un recuit à 60°C environ (fig.18) (résultats analogues à ceux trouvés par absorption diélectrique).

---

* Nous n'avons jamais réussi, sans destruction de l'échantillon, des trempes assez rapides pour empêcher la formation des précipités dans les cristaux où la concentration excède la saturation à la température ambiante.

** c_o dépendant de l'histoire thermique d'un cristal, on ne peut pas comparer les valeurs de c_o/c pour les différents cristaux étudiés.

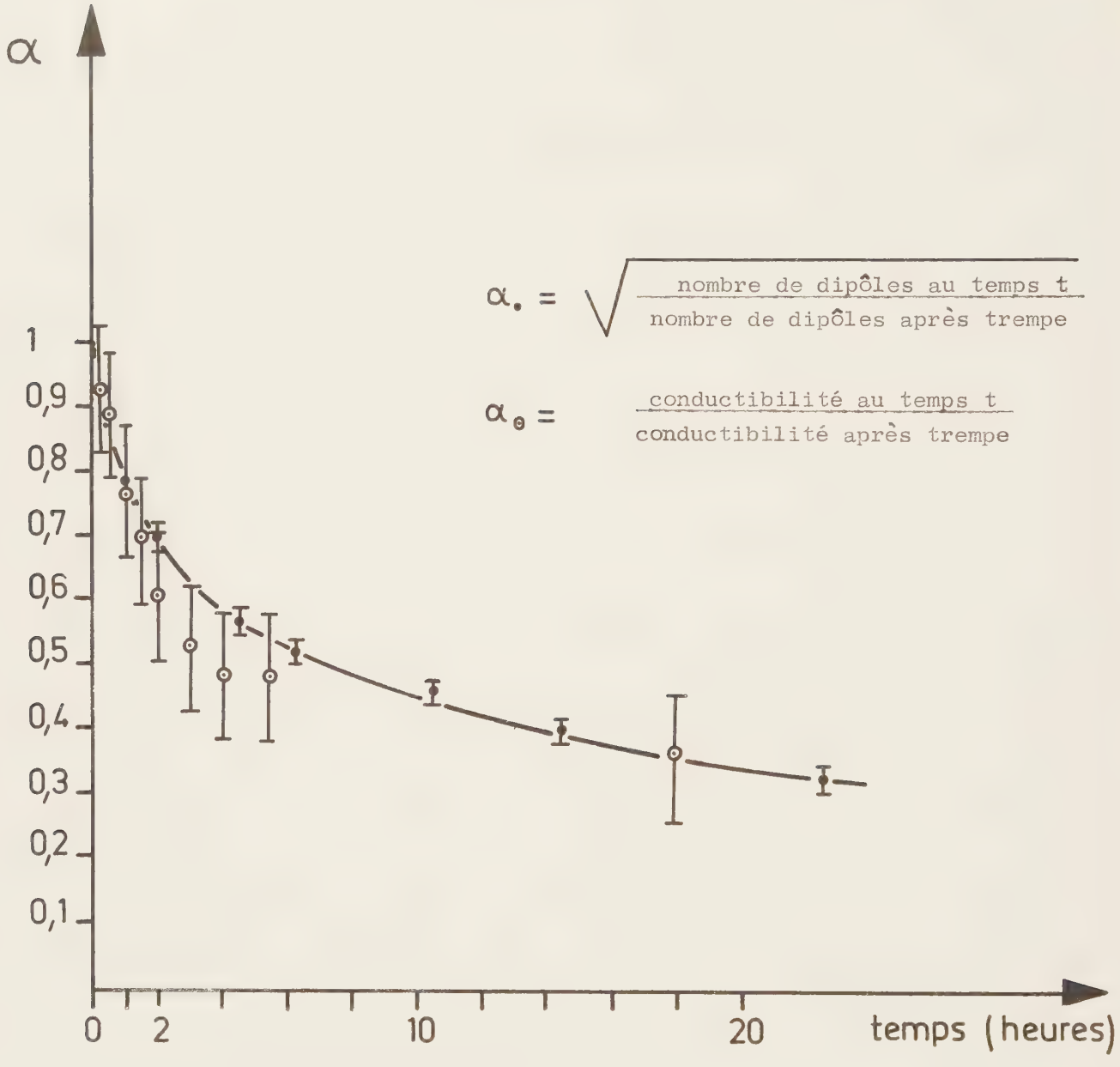


Fig.18 - Evolution au cours du temps d'un cristal trempé, (t = 63°C).

c_o avant trempe	$1,26.10^{-5}$	$2,9.10^{-5}$	$8,8.10^{-6}$	$1,74.10^{-5}$	$2,7.10^{-5}$
c après trempe	$3,17.10^{-5}$	$3,6.10^{-5}$	$3,76.10^{-5}$	$2,94.10^{-4}$	$1,21.10^{-4}$

Même dans les cristaux refroidis lentement de 700°C à la température ambiante, où une partie importante des ions divalents est sous forme d'agglomérats non dipolaires, il en reste toujours une certaine proportion sous forme de dipôles isolés (cette teneur, toutefois, est inférieure à la limite de détection des techniques classiques d'absorption diélectrique).

3 - Comparaison du nombre de complexes dipolaires et du nombre de lacunes libres

Le nombre de complexes dipolaires déterminé par I.T.C. est comparé à la concentration de lacunes libres déduite de la conductibilité. Les deux types de mesures ont été effectués parallèlement soit en cours de recuit, à 80°C, d'un cristal trempé, soit sur des échantillons dopés à différentes concentrations*. La mesure par I.T.C. se fait à plus basse température (-50°C) que celle de con-

---

* La dispersion des résultats peut être attribuée à la présence dans les échantillons d'un gradient de concentration qui n'affecte pas de la même façon les deux techniques de mesures.

ductibilité (30°C), mais entre ces deux températures, il n'y a pas d'évolution sensible du nombre de dipôles* ($p \simeq 1$).

La figure 19 montre qu'à température ambiante, la conductibilité est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de dipôles isolés mesurée par I.T.C.[28]. Seules les impuretés dispersées dans le réseau interviennent donc dans le mécanisme de création des lacunes libres.

La loi d'action de masse :

$$\frac{p}{(1-p)^2} = Zc \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \qquad (5)$$

est bien vérifiée expérimentalement si c est la concentration d'ions divalents en substitution et dispersés dans le réseau. Les dipôles ainsi constitués sont en équilibre avec les lacunes libres et forment une solution solide. L'autre fraction des ions divalents, rassemblée sous forme d'agglomérats, ne participe pas à la conductibilité, les lacunes y étant trop fortement liées.

Il nous reste à déterminer les coefficients H et Z et à vérifier

---

* La concentration de dipoles mesurée est certainement voisine de celle existant à la température ambiante. En effet lors des mesures par I.T.C. nous trempons le cristal de 20°C à -50°C.

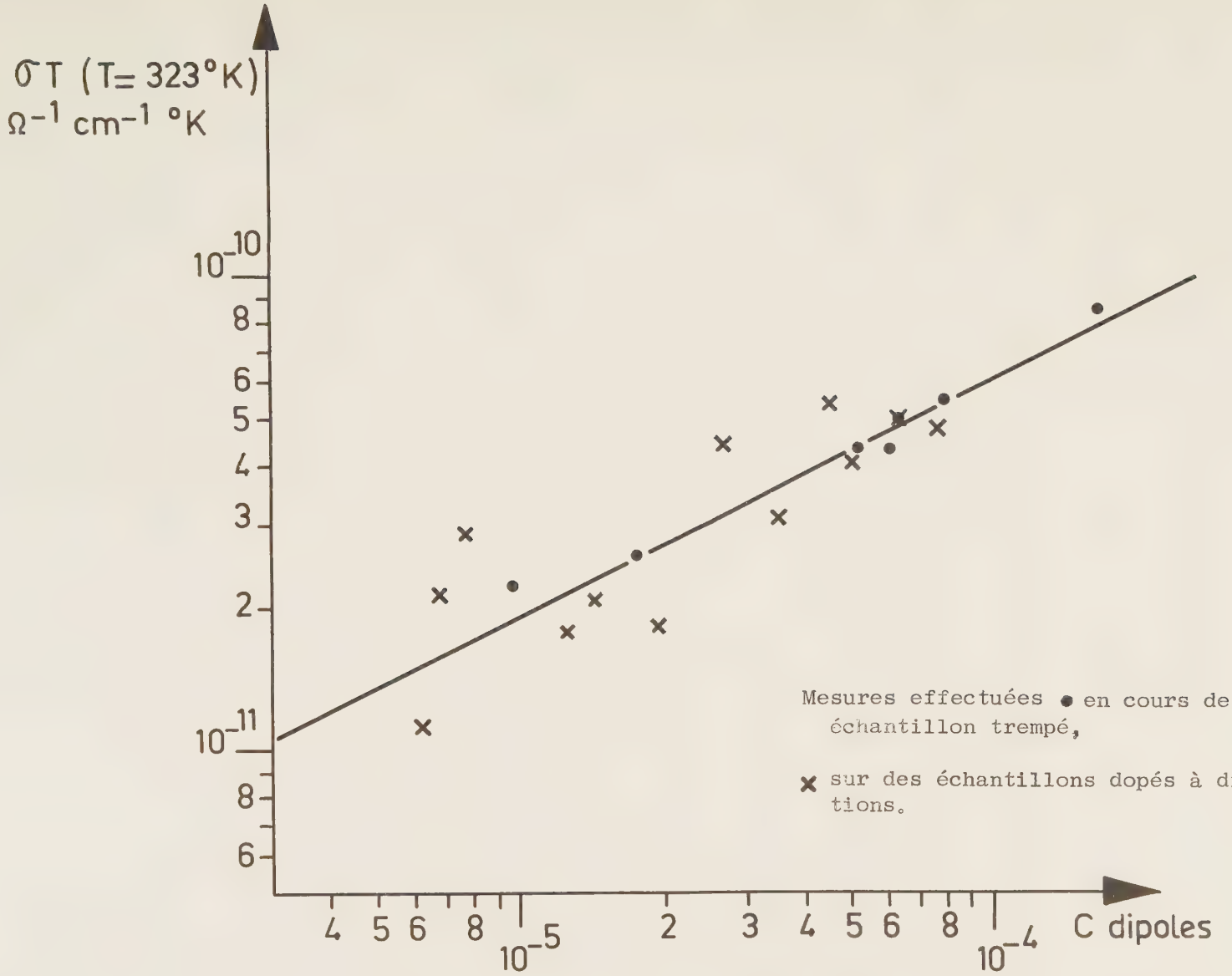


Fig.19 - Conductibilité en fonction de la concentration de dipôles.

que cette loi justifie le comportement électrique des cristaux à toute température.

4 - Détermination de H et de Z .

A température ambiante :

$$\sigma T = K' \sqrt{\frac{c}{Z}} \exp\left(-\frac{H + 2U}{2kT}\right) .$$

La pente de la courbe $\log \sigma T = f(1/T)$ donne H si la concentration d'impuretés dispersées dans le réseau est constante dans l'intervalle de température où nous effectuons les mesures.

Pour cela nous trempons le cristal de 600°C à la température de l'azote liquide pour assurer la dispersion dans le réseau des ions solubles (ceci est vrai aux erreurs expérimentales près) ; les mesures sont effectuées entre 0°C et 30°C, température à laquelle la cinétique de regroupement des dipôles est extrêmement lente. La précision des mesures ne permettant pas d'exclure l'agglomération possible d'une faible fraction de dipôles, l'énergie d'association d'un dipôle $Mg^{2+}\boxplus$

déterminée ainsi, soit $H << 0{,}38$ eV , reste une limite supérieure (fig.20).

Par extrapolation de la figure 19 à $c \to 1$, on déduit un ordre de grandeur du logarithme de Z ($1 < \log Z < 2$) qui est compatible avec l'hypothèse initiale ($Z = 12$). En première approximation, seule la lacune en position de premier voisin est considérée comme liée à l'impureté.

Toutefois pour des concentrations supérieures à 10^{-4} , le degré d'association déduit de la relation (5) avec $H = 0{,}38$ eV et pour $T = 560°C$ reste important (fig.21), en contradiction avec l'expérience. En fait l'interaction entre les défauts diminue l'énergie réelle d'association des dipôles, ce qui explique leur dissociation à peu près totale à haute température.

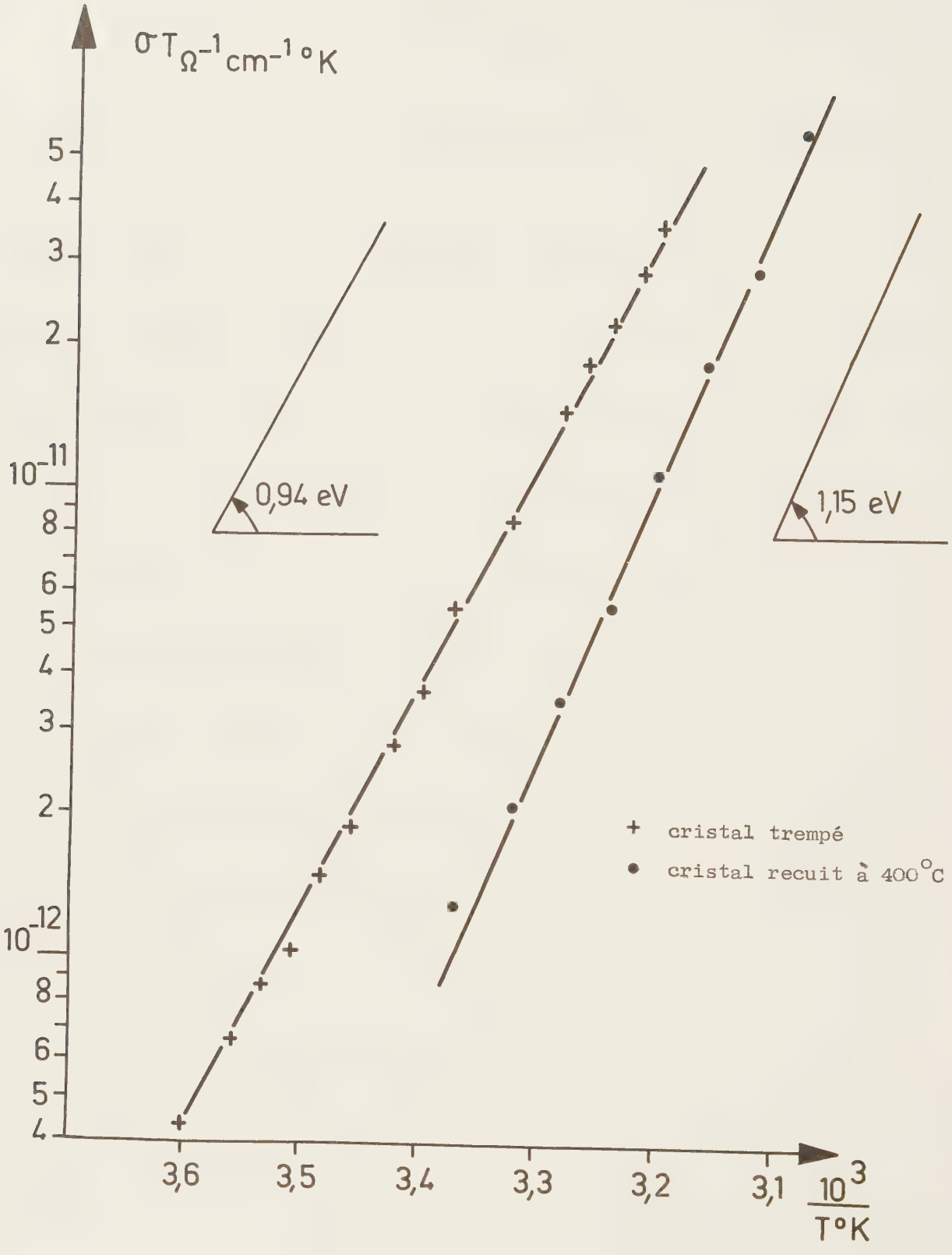


Fig.20 - Conductibilité en fonction de la température.

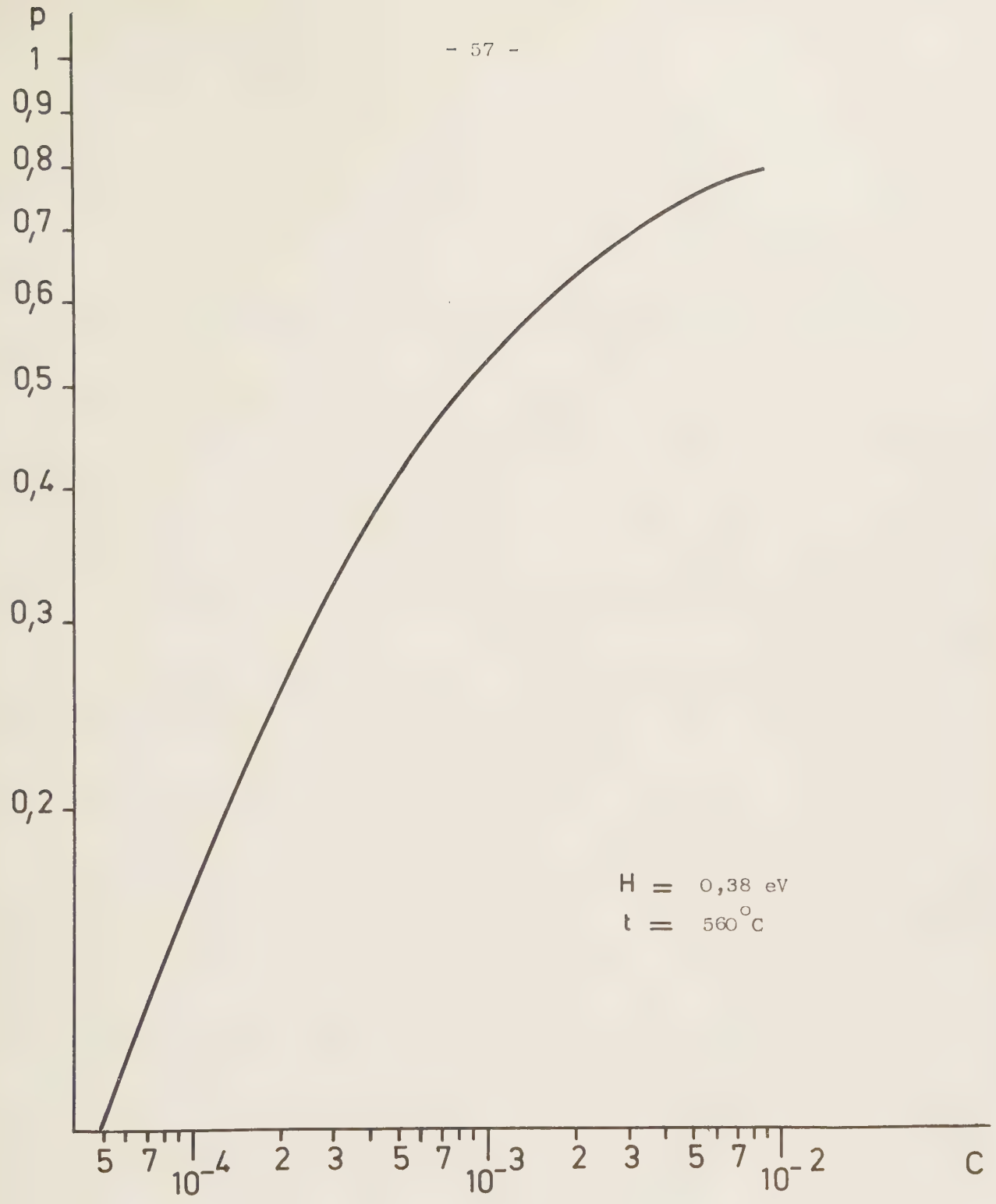


Fig.21 - Degré d'association calculé des dipôles en fonction de la concentration d'impuretés.

5 - Interaction entre les défauts - théorie de Debye-Hückel

Debye et Hückel ont calculé l'interaction entre les ions dans le cas des solutions ioniques fortement concentrées. Lidiard[23] a adapté ce calcul au cas des solides ioniques. Il considère que chaque défaut est entouré par un nuage de signe opposé (impureté entourée d'un nuage de lacunes).

Statistiquement on peut admettre qu'une lacune libre (donc non associée à une impureté particulière) est à égale distance ($1/\kappa$) de six ions divalents. L'énergie d'interaction entre les défauts de charges opposées est alors E_D (figs.22,23).

L'énergie réelle de dissociation d'un dipôle étant $H - E_D$, la loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{p}{(1-p)^2} = Zc \exp\left(\frac{H - E_D}{kT}\right) \qquad (7)$$

avec

$$E_D = \frac{\ell^2}{\varepsilon} \frac{\kappa}{1 + \kappa R} , \qquad (8)$$

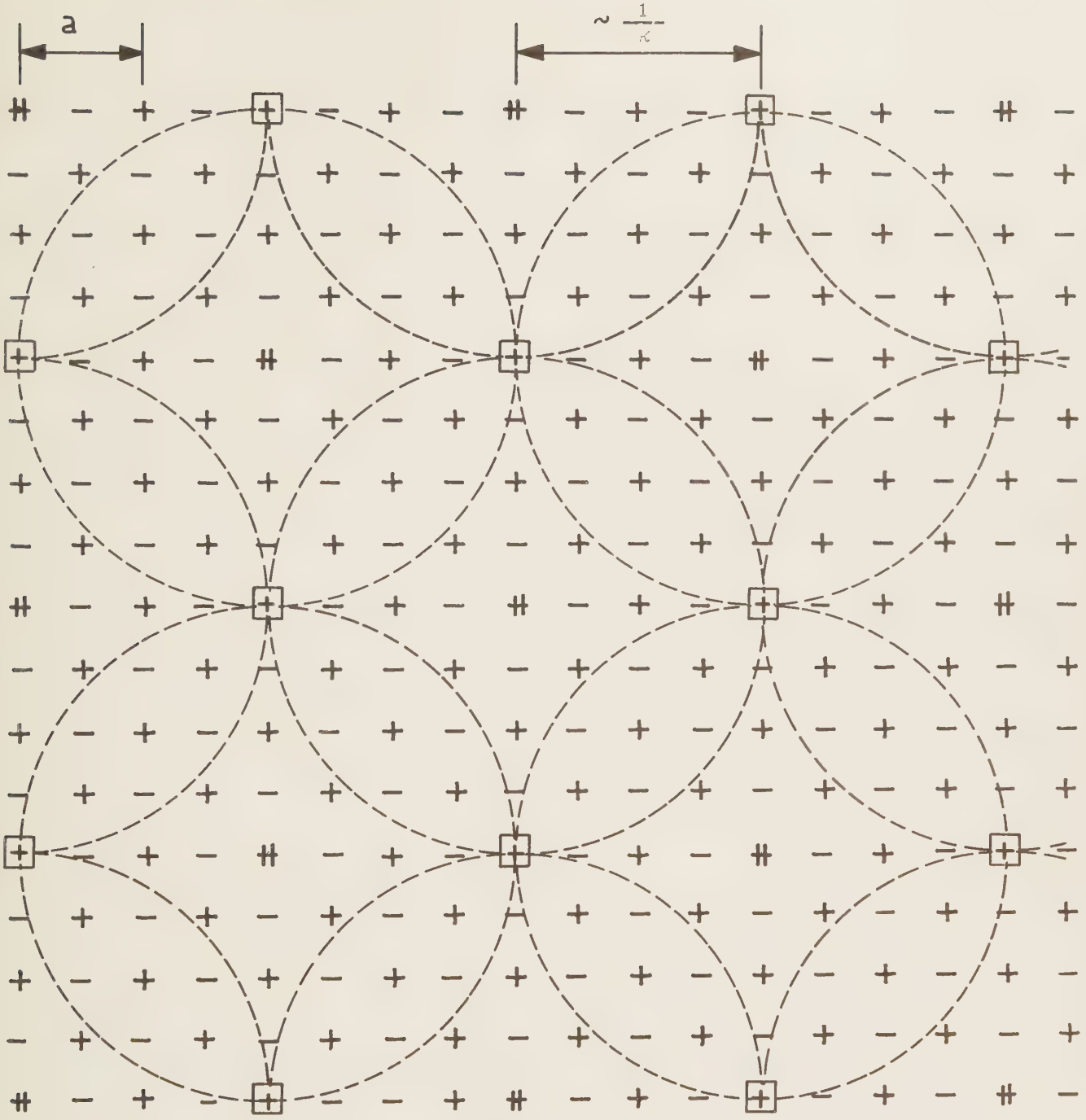


Fig.22 - Répartition homogène des défauts dans un cristal ($c=1{,}5.10^{-2}$).

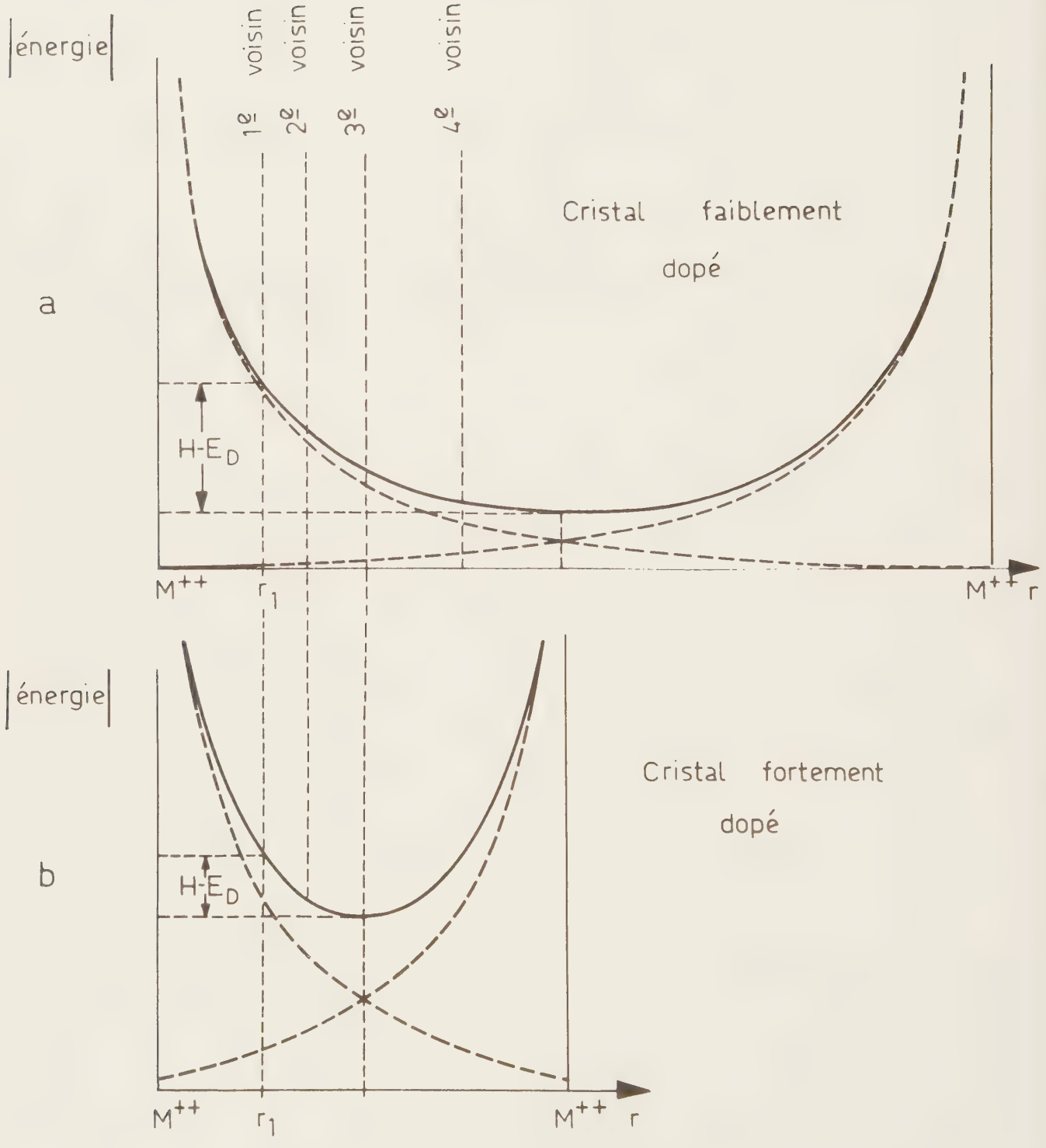


Figure 23 - Energie d'association impureté - lacune en fonction de la distance

et

$$\kappa^2 = \frac{32\pi \ell^2}{\varepsilon kT\, a^3} (1-p)\, c \qquad (9)$$

R est la distance en-dessous de laquelle un ion divalent et une lacune sont associés. Nous prendrons :

$$R = a \text{ (paramètre cristallin).}$$

Les formules (8) et (9) montrent qu'il sera d'autant plus facile de rompre la liaison du complexe dipolaire lacune-impureté que la concentration d'impuretés est élevée. Le calcul numérique a été effectué dans le cas des cristaux de Mg^{++} : LiF fortement dopés ($8.10^{-4} < c < 1,2.10^{-2}$) entre 400°C et 660°C.

La concentration d'impuretés en substitution varie avec la température suivant la loi :

$$\begin{aligned} c &= A \exp(-E/kT) \quad \text{pour} \quad T_I < T < T_o \ , \\ c &= c_o \qquad\qquad\ \ \text{pour} \quad T > T_o \ , \end{aligned} \qquad (10)$$

A et E étant des constantes déterminées expérimentalement :

$$A = 5.10^{+4}$$

$$E = 1,1 \text{ eV} \ .$$

A chaque température, la concentration de lacunes libres $n(1-p)c$ est calculée à partir des relations (7),(8),(9) et (10).

La figure 24, représentant la variation de la concentration de porteurs avec la température, montre que l'accord entre les valeurs de n calculées et celles mesurées est convenable. Lors de la mise en solution, la concentration de lacunes libres calculée reste légèrement inférieure à celle déterminée expérimentalement. A 560°C dans un cristal dont la concentration en ions divalents est $1{,}2.10^{-2}$, la concentration de lacunes libres calculée est 9.10^{-3} ($1-p = 0{,}75$) en tenant compte de l'interaction entre les défauts, $1{,}8.10^{-3}$ ($1-p = 0{,}15$) si l'on néglige cette interaction, alors que la valeur expérimentale est $1{,}2.10^{-2}$ ($1-p = 1$). Le modèle, qui ne tient compte que de l'interaction coulombienne, reste encore insuffisant, mais il pourrait être amélioré en tenant compte en plus des distortions* du réseau.

---

* Dans le cas du cristal M^{++} : LiF ($c = 1{,}5.10^{-2}$) la distance entre lacune et impureté non associées est $2a$, si l'on suppose la répartition homogène. Dans le cas des cristaux fortement dopés, les défauts sont très proches, le calcul devrait être semblable à celui effectué pour déterminer l'énergie d'association H du complexe $M^{++}\boxplus$ [25].

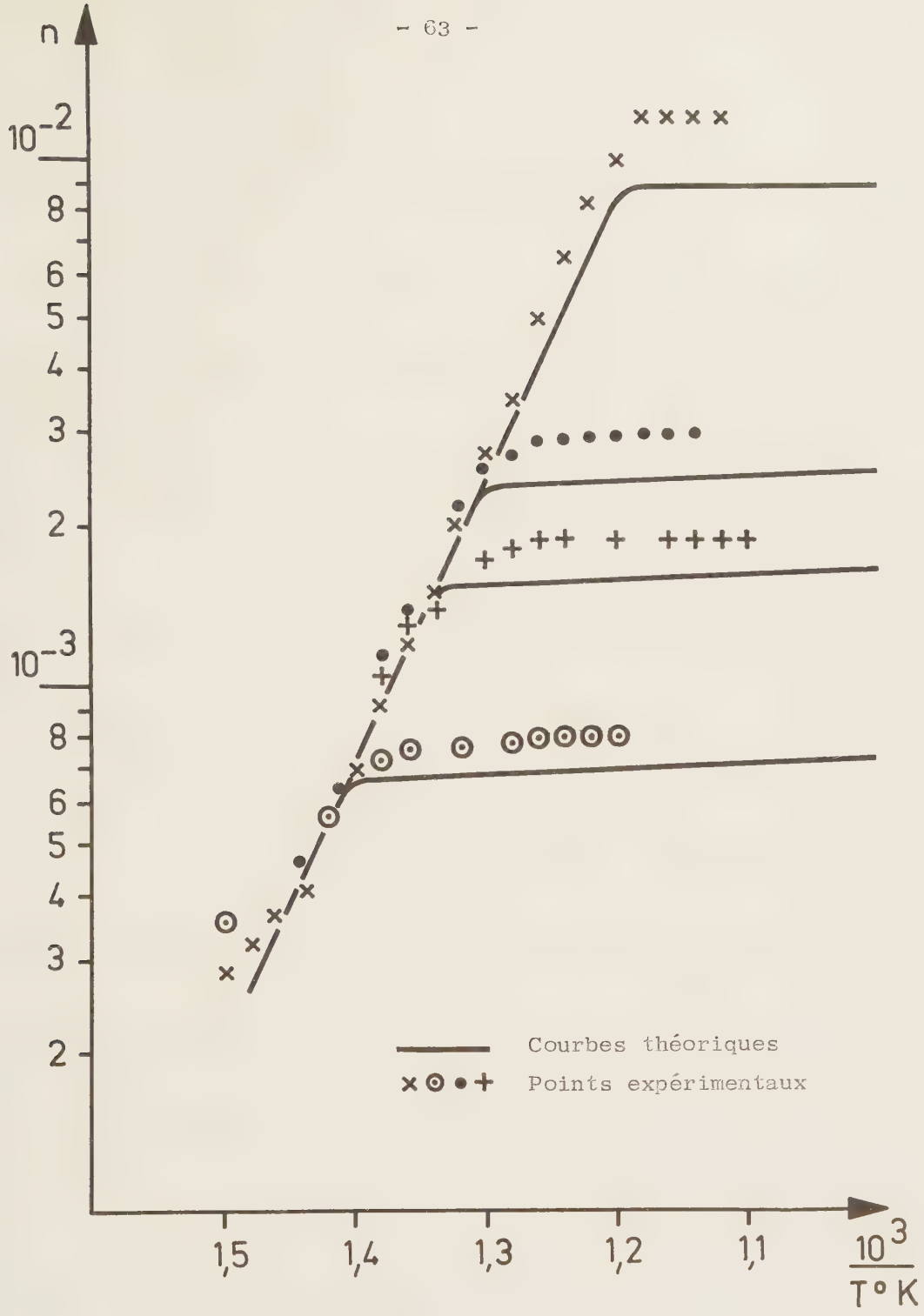


Fig.24 - Comparaison entre le nombre de porteurs calculé et déterminé par conductibilité.

Dans le cas des cristaux faiblement dopés, les résultats du calcul effectué à 560°C sont les suivants :

c	p sans "Debye Hückel"	p avec "Debye Hückel"	E_D eV	$\frac{ED}{H}$
10^{-4}	0,16	0,05	0,076	0,20
5.10^{-5}	0,1	$\simeq$ 0	0,057	0,15
10^{-5}	0,02	$\simeq$ 0	0,027	0,07

Quelles que soient leurs concentrations (supérieures à 10^{-5}) impuretés et lacunes interagissent entre elles de façon non négligeable (fig.25). En tenant compte de cette interaction, nous trouvons que pratiquement toutes les lacunes sont libres à haute température.

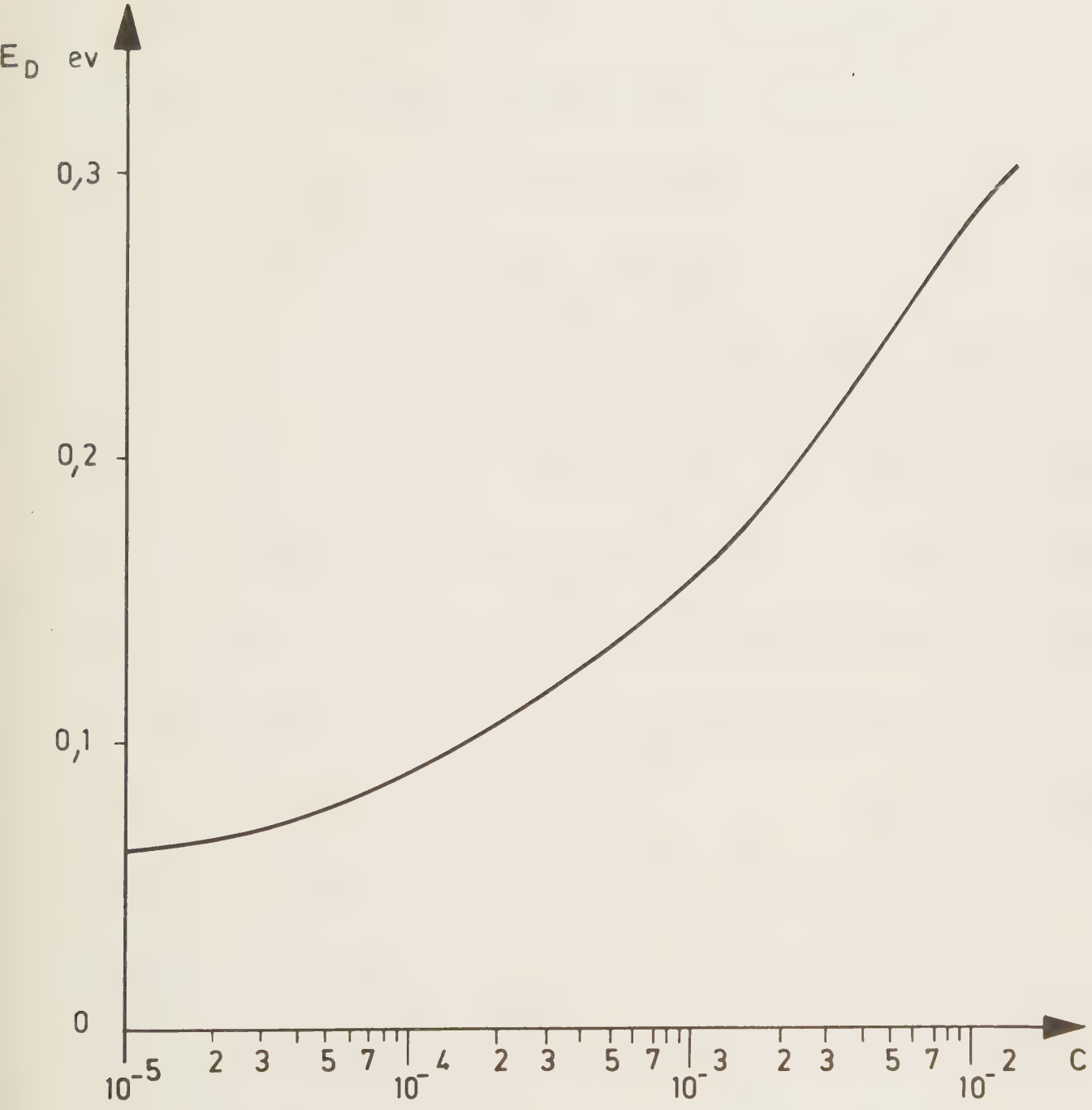


Figure 25

Energie d'interaction "Debye-Hückel" en fonction de la concentration de défauts.

6 - Conclusion

L'évolution de la concentration de porteurs (1-p)c , avec la température et la concentration d'ions divalents obéit à une loi :

$$\frac{p}{(1-p)^2} = Zc \exp\left(\frac{H - E_D}{kT}\right) .$$

Mais c est la concentration d'ions divalents substitutionnels dispersés dans le réseau qui peut être différente de la concentration d'impuretés dosée. En effet, certains complexes $Mg^{++}\boxed{+}$, où le Mg^{++} est bien en position substitutionnelle, sont inactifs électriquement. Le comportement électrique est sensible au traitement thermique qui permet de rassembler ou de disperser ces complexes.

Avec une énergie d'association à dilution infinie ($H \leq 0{,}38$ eV) et en tenant compte de l'interaction entre les défauts, on justifie raisonnablement la dissociation totale des complexes à 560°C, à toutes concentrations. La pente à basse température (1,1 eV) des courbes $\log \sigma T = f(1/T)$ tracées à partir des mesures de conductibilité d'un cristal non trempé comprend trois facteurs :

l'énergie d'activation de la mobilité, l'énergie de dissociation du complexe, et un terme lié à la dissolution des agglomérats de dipôles. La forme de ce dernier terme ne peut pas être précisée, la taille et le nombre de ces agglomérats dépendant du traitement thermique du cristal : l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint à la température ambiante.

CONCLUSION

La conductibilité induite des cristaux de provenance industrielle était attribuée à la présence d'impuretés divalentes positives introduites accidentellement. Par dopage volontaire, nous avons confirmé le rôle prépondérant des ions divalents positifs qui, en position substitutionnelle induisent un nombre égal de lacunes de cations.

On admet généralement que, dans le fluorure de lithium, les porteurs de charge sont des lacunes d'ions positifs. La conductibilité par "sauts discrets" se caractérise par une mobilité :

$$\mu = \frac{K'}{NeT} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

Les valeurs de K' et de U déterminées expérimentalement :

$$K' = 2{,}8\ 10^{7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}\ {}^{o}K \quad ,$$

$$U = 0{,}75\ eV \quad ,$$

ne dépendent ni de la concentration, ni de la nature des ions divalents substitutionnels. Ce sont des constantes caractéristiques du LiF et leur con-

naissance permet, à chaque température, de déduire la concentration de lacunes libres des mesures de la conductibilité. L'influence des ions divalents introduits volontairement sur la concentration de lacunes libres est complexe et dépend de la température.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence deux phénomènes :

1. tous les ions divalents ne sont pas actifs électriquement à la température ambiante,
2. l'énergie de liaison d'un complexe dépend de la concentration de défauts et de la température.

Lorsque la concentration d'impuretés est supérieure à la limite de solubilité, le nombre de cations divalents en position substitutionnelle est-à la température ambiante - inférieur à celui dosé. Les impuretés excédentaires se groupent pour former, selon les cas, des précipités de MgF_2 , MnF_2 , CoF_2 , $NiLi_2F_4$. Au-dessus d'une certaine température, cette phase se dissout, la concentration de lacunes libres et d'impuretés substitution-

nelles augmente avec la même dépendance en température. A haute température la concentration de porteurs devient égale à celle des impuretés dosées.

Quelle que soit leur concentration totale, il existe des impuretés en position substitutionnelle dans le réseau du LiF . Le comportement électrique de ces impuretés suit bien le schéma simple proposé par Lidiard : les ions divalents associés aux lacunes forment des complexes neutres électriquement qui sont en équilibre avec les ions divalents isolés de leurs lacunes. En appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre :

$$M^{++} \boxed{+} \rightleftarrows M^{++} + \boxed{+}$$

on obtient : $\frac{p}{(1-p)^2} = Zc \cdot \exp\left(\frac{H}{kT}\right)$.

Effectivement, à basse température, la conductibilité obéit à la loi :

$$\sigma T = K' \sqrt{\frac{c}{Z}} \cdot \exp\left(-\frac{H + 2U}{2kT}\right)$$

si c est la concentration de dipôles dispersés dans le réseau. A température ambiante une fraction des complexes où l'impureté est bien substitutionnelle se groupe pour former des agglomérats où les lacunes sont

très fortement liées. Les cristaux étudiés n'étant jamais à l'équilibre thermodynamique à la température ambiante, nous ne pouvons pas déterminer la loi de dissolution de ces agglomérats. Ces derniers pourraient être des zones de pré-précipitation où, à l'équilibre, la totalité des impuretés se rassemblerait pour former des précipités. La solution solide serait donc un état métastable.

Le dernier phénomène que nous avons mis en évidence concerne l'énergie de liaison des complexes qui ne peut plus être considérée comme caractéristique d'un dipôle. Les défauts interagissant entre eux, la dissociation est un phénomène coopératif et l'énergie de liaison est d'autant plus faible que la température et la concentration de défauts sont plus élevées.

Le calcul théorique de H , effectué dans le cas idéal d'un cristal infini contenant une lacune et une impureté, ne peut être appliqué au cas réel d'une solution solide. En effet, la correction à apporter à H

est importante même pour les plus faibles concentrations observées. La dépendance de l'énergie de liaison avec la concentration et la température explique la dissociation totale des complexes à haute température, pour toutes les concentrations accessibles.

Le mécanisme de la conductibilité du LiF , tel qu'il avait été proposé n'est admissible que si l'on tient compte de l'interaction entre les défauts et de l'état réel des impuretés.

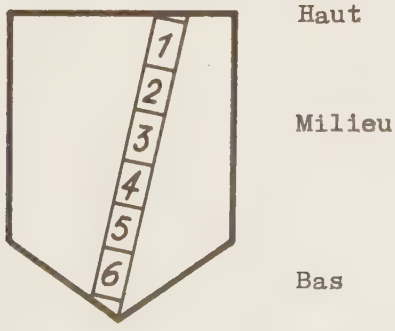
- ANNEXE 1 -

INHOMOGENEITE DES CRISTAUX

Le mode de fabrication et la forte teneur en oxygène de la poudre de provenance industrielle font que la teneur en impuretés actives n'est pas constante dans le lingot monocristallin.

Par R.P.E nous avons dosé la concentration en manganèse d'échantillons prélevés à différents endroits du lingot (Voir Schéma). La concentration en impuretés est d'autant plus élevée que le prélèvement est plus près de la face supérieure du lingot. Les résultats expérimentaux figurent dans le tableau suivant :

cristal	2	3	5
concentration	$4,8.10^{-5}$	$3,5.10^{-5}$	$3,1.10^{-5}$



- Coupe longitudinale d'un lingot -

Dans le cas des cristaux faiblement dopés en magnésium (concentration d'impuretés introduites $\simeq 10^{-5}$), bien que la concentration dosée soit approximativement homogène, la conductibilité des monocristaux prélevés au haut du lingot est plus de dix fois plus faible que celle des cristaux prélevés au bas du lingot (voir tableau). Il existe donc une fraction des impuretés divalentes positives, neutralisée par des ions divalents telle que l'oxygène dont la concentration est élevée.

		$c_{introduit} \simeq 5.10^{-5}$		$c_{introduit} \simeq 10^{-5}$	
		$c_{dosé}$	c_{actif}	$c_{dosé}$	c_{actif}
Echantillons prélevés au	Haut du lingot	$4,4.10^{-5}$	$1,4.10^{-5}$	$1,5.10^{-5}$	$\simeq 10^{-7}$
	milieu du lingot	$5,2.10^{-5}$	$5,4.10^{-5}$		
	bas du lingot	$6,1.10^{-5}$	$6,4.10^{-5}$	2.10^{-5}	$\simeq 1,5.10^{-5}$

L'irradiation aux rayons γ, à la température de l'azote liquide, permet la mise en évidence de cette inhomogénéité : en effet, lors du réchauf-

fement à la température ambiante, les deux zones du cristal émettent des thermoluminescences dans des longueurs d'onde différentes ; par ailleurs, les cristaux ainsi réchauffés sont parfaitement transparents dans la partie correspondant au bas du lingot alors qu'ils sont nettement colorés en rose dans la partie supérieure (photo 3).

Cette inhomogénéité dans la répartition des impuretés actives nous a gênés lors de l'étude de ces cristaux. Pour contrôler réellement la concentration d'impuretés, il est donc nécessaire d'éliminer de la poudre de LiF toute trace d'impuretés négatives et positives.

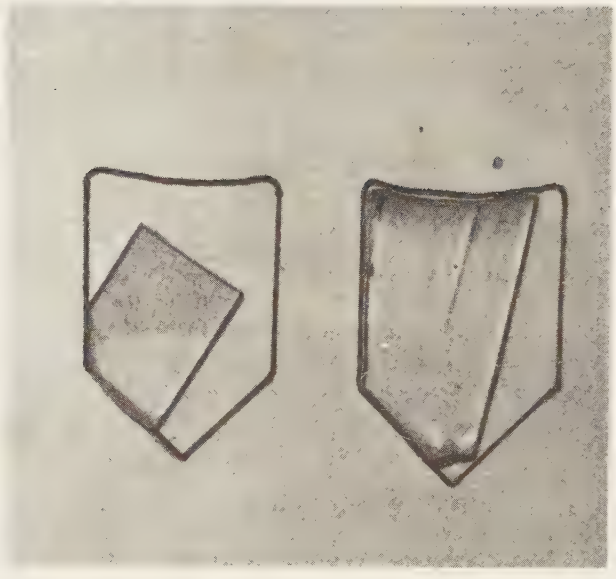


Photo 3 - Inhomogénéité des cristaux

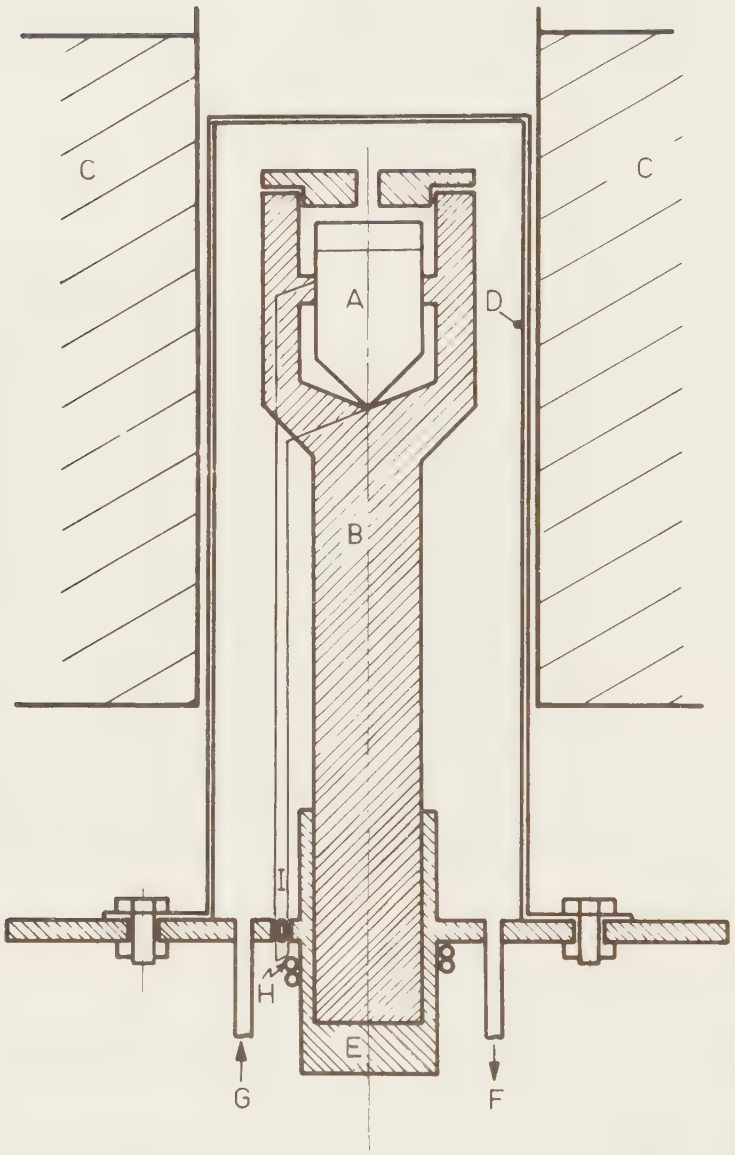
- ANNEXE 2 -

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I - Elaboration des cristaux. (fig. 26) [6]. Nous procédons par fusion, dans un creuset en platine iridié (A), dont le volume est 35cm^3. Ce creuset est placé dans une tige de graphite (B) qui assure par perte thermique un gradient de température pouvant varier de 25° C/cm à 5° C/cm selon la position du four (C) par rapport au creuset. L'ensemble est placé dans une enceinte (D) étanche. Le four, qui n'est soumis à aucun déplacement mécanique, a une vitesse de refroidissement de 3°/heure pendant la cristallisation, puis de 50°/heure.

Les cristaux sont fabriqués en atmosphère d'argon et la présence de graphite chaud assure l'élimination des traces d'oxygène. Avant la fusion, vers 700°C, nous maintenons la poudre de LiF sous vide, afin de la dégazer. Ceci évite d'une part la mauvaise cristallisation due à la formation de bulles de gaz dans le cristal, d'autre part la compensation par l'oxygène absorbé

SCHEMA DE L'APPAREIL DE FABRICATION DES CRISTAUX



A _ creuset en platine _ angle du cône : 90°

B _ tige en graphite

C _ four

D _ enceinte

E _ pièce en cuivre assurant l'évacuation de la chaleur

F _ sortie d'air

G _ entrée d'argon

H _ refroidissement à eau

I _ thermocouple

Figure 26

des impuretés divalentes positives introduites volontairement.

Le lingot obtenu est monocristallin.

II - Mesures de conductibilité. a - montage expérimental

Le premier montage utilisé est analogue à celui de Bergé [5] : le cristal est serré entredeux pistons, la température est mesurée grâce à un thermocouple chromel-alumel placé dans le piston fixe au voisinage immédiat de l'échantillon.

Le second montage permet des mesures en atmosphère contrôlée (fig. 27). Le porte-échantillon comporte deux plateaux parallèles en acier inoxydable de $1cm^2$ de surface, soudés aux deux conducteurs qui, par leur élasticité maintiennent l'échantillon serré entre les deux électrodes. Des tiges en alumine assurent la rigidité de l'ensemble et le bon isolement électrique. L'étanchéité des différents passages est réalisée grâce à de la colle "Araldite". Un thermo-couple coaxial chromel-alumel, dont la gaine ,

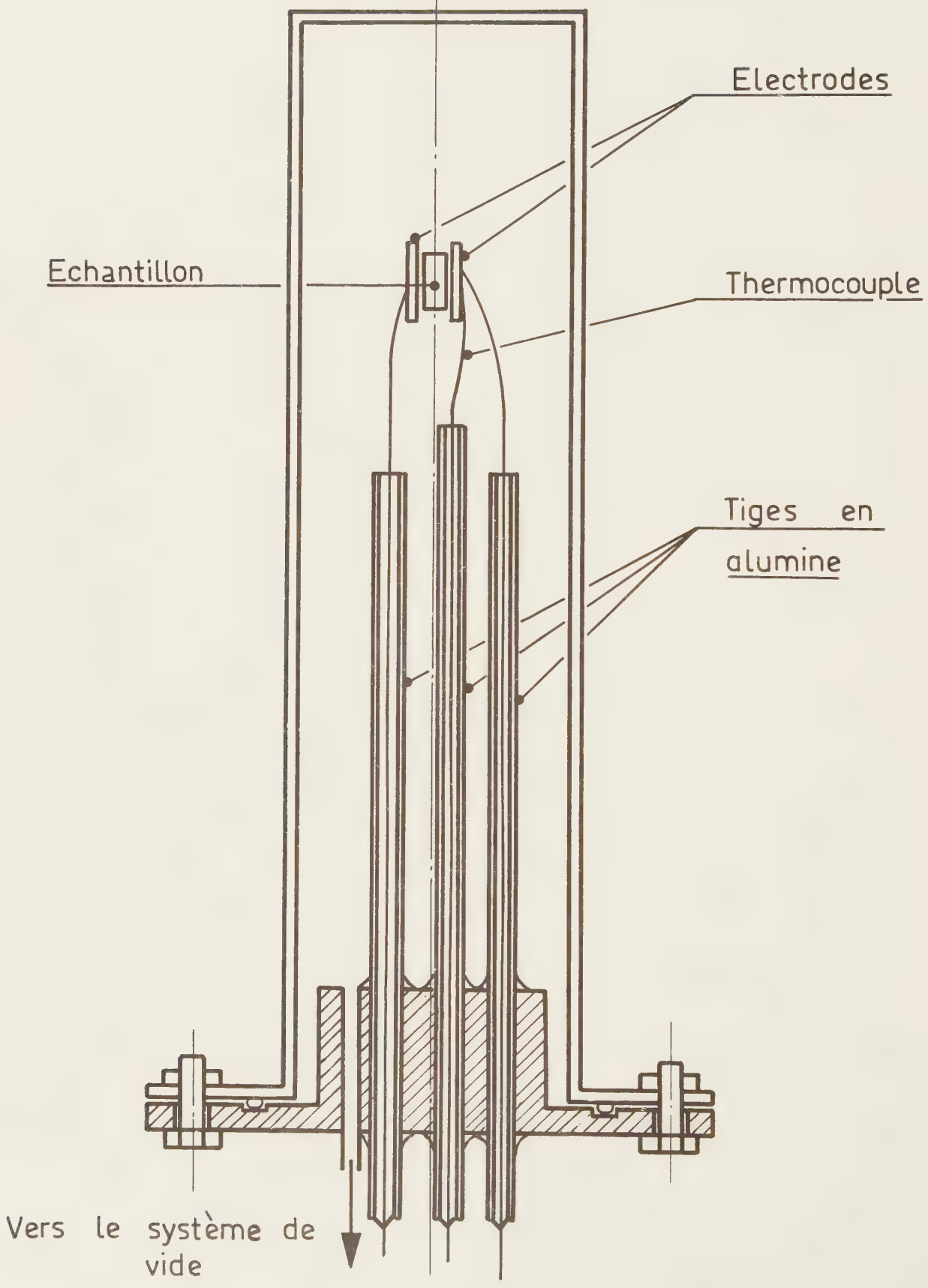


Fig.27 - Enceinte de mesure.

isolée de la masse, est soudée à une des électrodes, permet de mesurer la température. L'ensemble est placé dans une enceinte étanche en cuivre.

Dans les deux montages, l'isolement électrique a été réalisé afin que la résistance de l'appareil soit toujours grande par rapport à celle du cristal. Par ailleurs, nous avons réalisé toutes les parties conductrices en un même métal afin de ne pas introduire de f.e.m parasites. (effet Peltier).

L'échantillon est un monocristal clivé suivant les plans (100) d'épaisseur inférieure au millimètre et de surface $1cm^2$ environ. Les surfaces du cristal métallisées (peinture à l'argent) sont donc des équipotentielles.

b - <u>appareils de mesure</u>

Lorsque la résistance est élevée ($10^{14}\Omega$ à $10^8\ \Omega$) , les mesures sont faites en courant continu. La différence de potentiel appliquée au

cristal est comprise entre 50 et 10 volts. L'ohmètre électronique Lemouzy que nous avons utilisé ne permet pas des mesures des résistances supérieures à $10^{13}\Omega$, et la constante de temps de l'appareil sur cette sensibilité est élevée (il faut attendre plusieurs minutes avant d'atteindre l'équilibre) ; ces deux caractéristiques interdisent les mesures à température ambiante sur des cristaux trempés. Nous avons alors utilisé un Keithley 610A, qui permet de mesurer des courants aussi faibles que 10^{-14} A avec une constante de temps négligeable.

Le temps pendant lequel on applique la tension n'influe pas sur la mesure si le comportement du cristal est ohmique. Il peut apparaître une certaine variation dans le mesure avec le temps, ceci est dû à une polarisation du cristal. La loi d'Ohm n'est, dans ces conditions, plus respectée et nous ne pouvons pas déduire, des mesures du courant, la valeur de la résistance (ces mesures ont été systématiquement éliminées).

Lorsque la résistance est plus faible ($10^8 \Omega$ à 10Ω) nous avons utilisé un pont Général - Radio - fonctionnant en courant alternatif à des fréquences comprises entre 20 c/s et 20 kc/s . La tension appliquée au cristal est de l'ordre du volt. Seule une trés forte polarisation (annexe 3), que nous avons attribuée à une charge d'espace, peut perturber les mesures. Mais à haute fréquence (20 kc) le comportement électrique du cristal est toujours ohmique.

La mesure de la température est classique. Nous avons vu qu'une différence maximum de $\pm$ 1°C pouvait exister entre la température lue et la température de l'échantillon.

III - Dispositif expérimental permettant l'étude par rayons X à haute température.

Une platine échauffante[12] s'adaptant sur un diffractomètre Philips a été utilisée. Cette platine est constituée d'un demi cylindre en cuivre massif dans lequel un élément chauffant est encastré, et dont l'axe

est confondu avec l'axe du diffractomètre. Celui-ci est protégé de l'échauffement grâce à un circuit de refroidissement par eau. Le réglage est effectué par déplacement de la platine parallèlement à l'axe de l'appareil. L'échantillon est placé dans un évidement, au centre de la platine. Un cylindre d'aluminium de 20 μ d'épaisseur entoure le dispositif, permettant ainsi un calorifugeage efficace, et maintient une atmosphère inerte.

La température est mesurée grâce à un thermocouple placé dans le cuivre un millimètre en dessous de l'échantillon. La température réelle de celui-ci est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage tracée d'après les températures connues des transformations allotropiques des corps suivants : AgI , NH_4Cl, $KClO_4$, CsCl.

- ANNEXE 3 -

CHARGE D'ESPACE

L'étude, à haute température, de la conductibilité électrique du LiF a révélé que le comportement du cristal n'est pas celui d'une résistance pure. L'impédance du cristal se compose de deux termes : l'un capacitif, l'autre résistif, tous deux variant avec la fréquence du champ appliqué. L'accumulation aux électrodes de charges ne pouvant être évacuées par celles-ci crée l'effet capacitif et engendre un champ électrique en sens inverse du champ appliqué ce qui accroît la résistance apparente. L'effet observé sera d'autant plus grand que la fréquence est faible. Les électrodes sont partiellement bloquées.

Les figures (28 - 29 - 30 - 31 - 32) sont caractéristiques des résultats expérimentaux. Nous pouvons remarquer que la variation de la capacité et de la conductibilité sont des fonctions de la fréquence, la température, l'épaisseur du cristal et la concentration d'impuretés.

Nous avons été tentés d'expliquer théoriquement ce phénomène et pour cela nous avons repris le calcul de Nimomiya et Suzuki [26].

Soit un cristal de LiF clivé suivant les faces (100), d'épaisseur $2L$, de surface $S = E_1 \times E_2$, tel que :

$$2L \ll E_1 , E_2 \quad .$$

Nous traiterons le problème à une dimension, l'axe des x étant perpendiculaire aux électrodes et l'origine étant au milieu du cristal.

Soit n_{vc} le nombre d'impuretés uniformément réparties par unité de volume, et n_v celui des lacunes dont la répartition est inhomogène.

Les équations d'état sont :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial n_v}{\partial t} &= \mu \frac{\partial}{\partial x}(n_v E) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2}(n_v) \\ E &= \frac{4\pi e}{\varepsilon}(n_{vc} - n_v) \quad * \end{aligned}\right\} , \qquad (1)$$

où μ est la mobilité des lacunes, ε la constante diélectrique statique, D le coefficient de diffusion. Mobilité et coefficient de diffusion sont liés

---

* Le calcul est effectué dans le système C.G.S. électrostatique.

par la relation d'Einstein $\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT}$.

Nous cherchons pour (1) une solution linéaire de la forme :

$$n_v(x) = n_{vc} + n_{v_1}(x)\, e^{i\omega t}$$

$$\text{et} \quad E = E_i\, e^{i\omega t}$$

valable seulement si $n_{v_1} << n_{vc}$.

On montre que $n_{v_1}(x) = A \operatorname{sh} \gamma x$,

avec $$\gamma^2 = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon . D} + \frac{i\omega}{D} \quad .$$

Pour déterminer A nous utiliserons les conditions aux limites suivantes :

$$v_1 = \int_{-L}^{L} E_1\, dx$$

$$J(\mp L, t) = \mp\, er\, \Delta n\, (\mp L, t) \quad ,$$

où r est le coefficient de bloquage des électrodes :

si $r = 0$ $J = 0$ électrodes bloquées

si $r = 1$ $J = e\, \Delta n$ électrodes libres ,

on trouve $n_{v_1}(L) = \dfrac{-\mu\, n_{vc}\, v_1/2L}{\dfrac{4\pi\sigma}{\varepsilon\gamma^2 L} + r + \dfrac{i\omega}{\gamma}\coth \gamma L}$.

Les conditions expérimentales justifient l'approximation suivante* :

$$\frac{\omega}{D} \ll \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon D} \quad ,$$

soit $$f \ll \frac{2\sigma}{\varepsilon} \quad .$$

En effet, soit un cristal dont la concentration en impuretés est $2{,}4.10^{19}\,cm^{-3}$, à $882^{\circ}K$ sa conductibilité est 6.10^{8} C.G.S.$^{-1}\,cm^{-1}$, alors :

$$\frac{2\sigma}{\varepsilon} \simeq 10^{8} \quad ,$$

alors que $$20\ c/s < f < 2.10^{4}\ c/s \quad .$$

D'autre part, $\gamma L \simeq 10^{6}$ donc $\coth \gamma L \simeq 1$.

Donc :

$$n_{v_1}(L) = -\frac{\mu\, n_{vc}\, v_1}{2L}\ \frac{\left(\frac{D}{L} + r\right) - i\omega\sqrt{\frac{\varepsilon D}{4\pi\sigma}}}{\left(\frac{D}{L} + r\right)^2 + \omega^2\,\frac{\varepsilon D}{4\pi\sigma}} \quad ,$$

or $$J(\text{tot.}) = \frac{e\mu\, n_{vc}\, v_1}{2L} + \frac{eD}{2L}\ 2.n_{v_1}(L) + \frac{i\omega\varepsilon}{4\pi}\ \frac{v_1}{2L} \quad ,$$

---

* L'approximation effectuée par Nimomiya et Sonoïke est : $\dfrac{\omega}{D} \gg \dfrac{4\pi\sigma}{\varepsilon D}$.

donc $$\Delta\left(\frac{1}{R}\right) = -\frac{eD}{L} \times \frac{S\mu n_{vc}}{2L} \times \frac{\frac{D}{L} + r}{\left(\frac{D}{L}+r\right)^2 + \frac{\omega^2 D\varepsilon}{4\pi\sigma}}$$

$$\Delta C = \frac{eD}{2L^2} \times \frac{S \mu n_{vc} \sqrt{\frac{\varepsilon D}{4\pi\sigma}}}{\left(\frac{D}{L}+r\right)^2 + \frac{\omega^2 D\varepsilon}{4\pi\sigma}} .$$

Les expressions de $\Delta\left(\frac{1}{R}\right)$ et ΔC sont qualitativement vérifiées par les résultats expérimentaux (Figs.29,30), où $\Delta\left(\frac{1}{R}\right)$ et ΔC tendent vers zéro aux grandes fréquences.

Toutefois si nous calculons $n_{V_1}(L)$ à partir des donnés expérimentales en choisissant pour le coefficient de bloquage r la valeur moyenne calculée ($r \simeq 10^{-5}$), on trouve :

$$n_{V_1}(L) \simeq 2.10^{22} cm^{-3} .$$

Donc l'augmentation du nombre de lacunes au voisinage des électrodes est supérieure à celui des impuretés et du même ordre de grandeur que le nombre de sites cationiques.

Ceci montre que le modèle initial est faux. Nous ne pouvons pas rechercher une solution linéaire aux équations d'état (1).

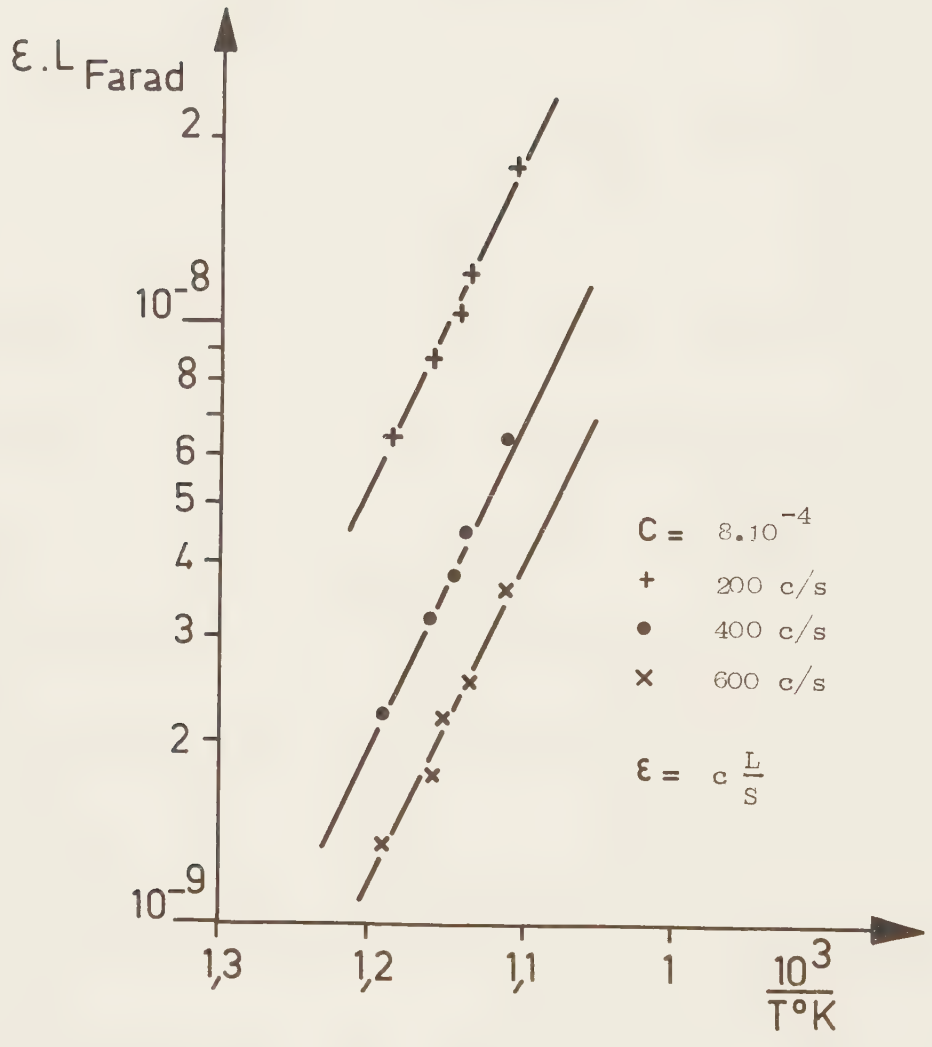


Fig.28 - ε.L en fonction de la température.

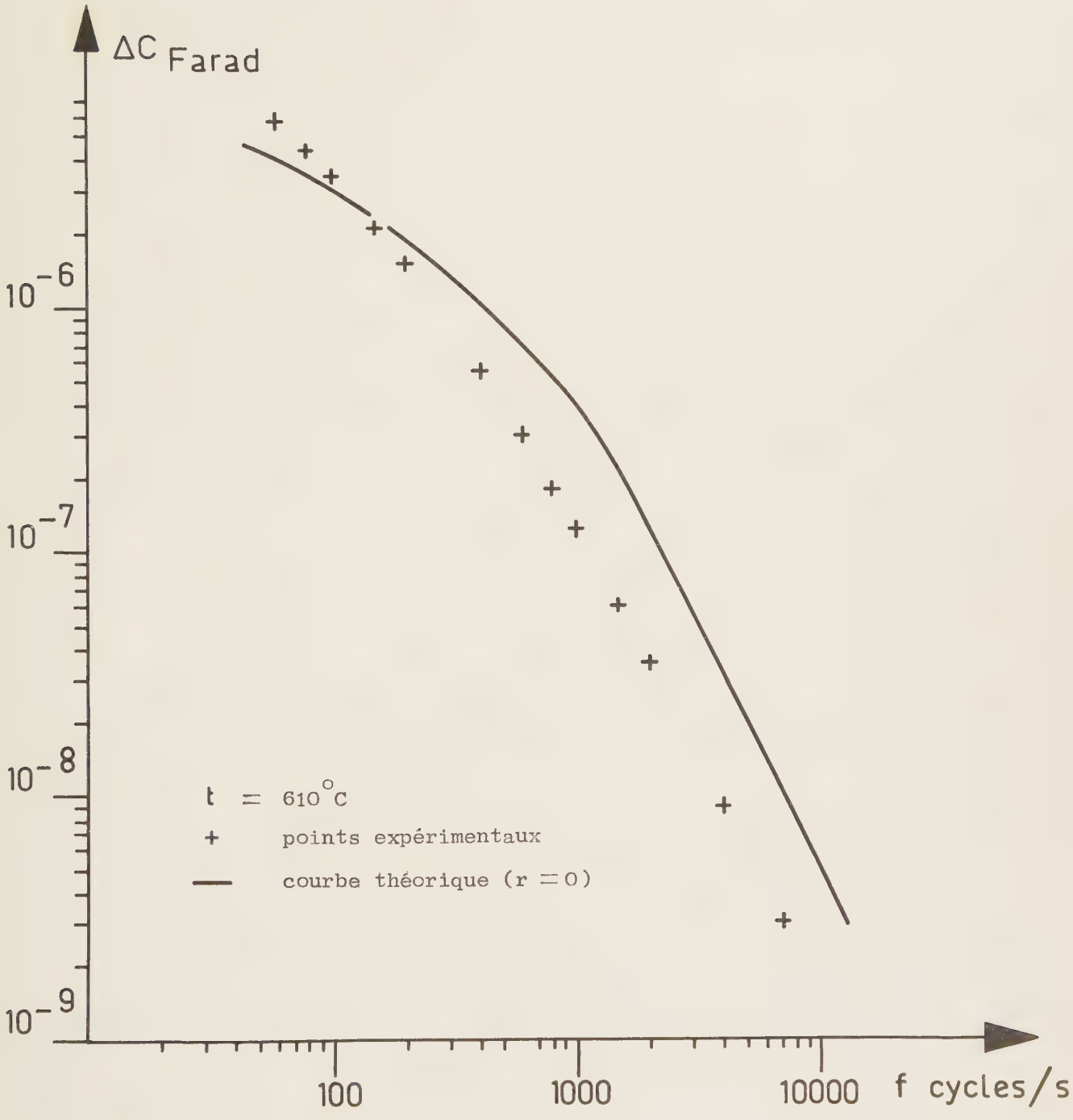


Fig.29 - Capacité d'un cristal en fonction de la fréquence.

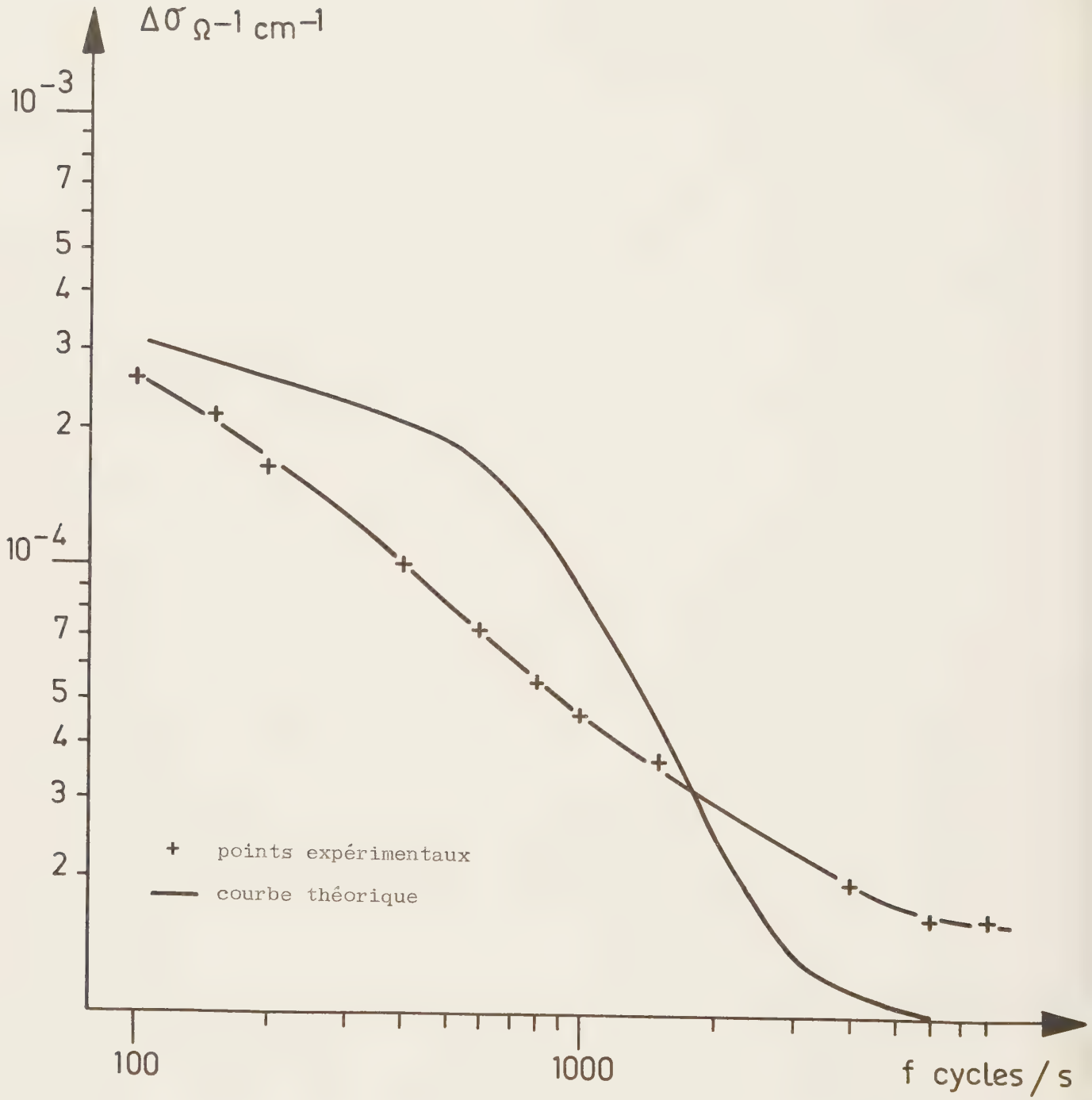


Fig.30 - Conductibilité en fonction de la fréquence.

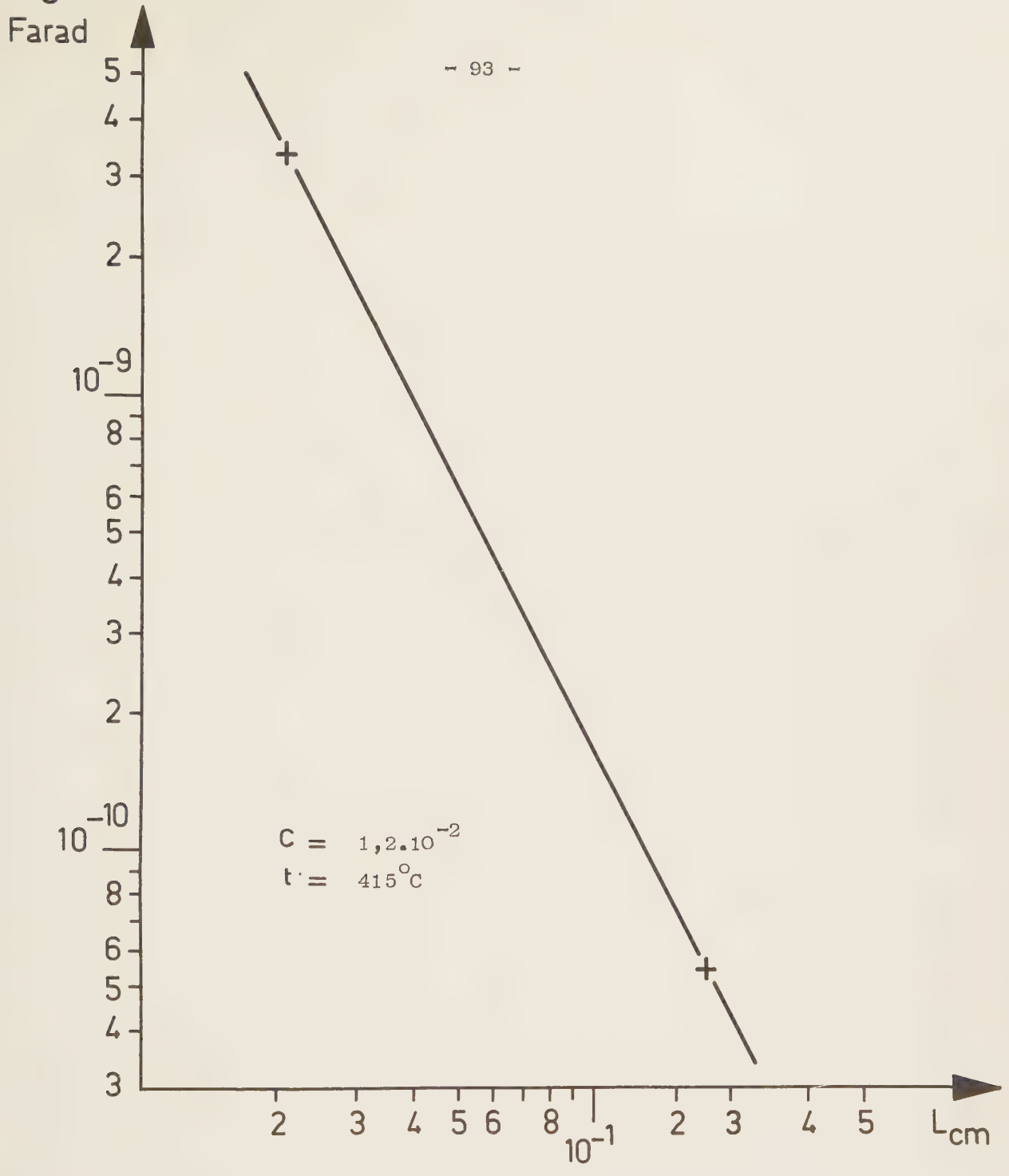


Fig.31 - Capacité d'un cristal en fonction de son épaisseur.

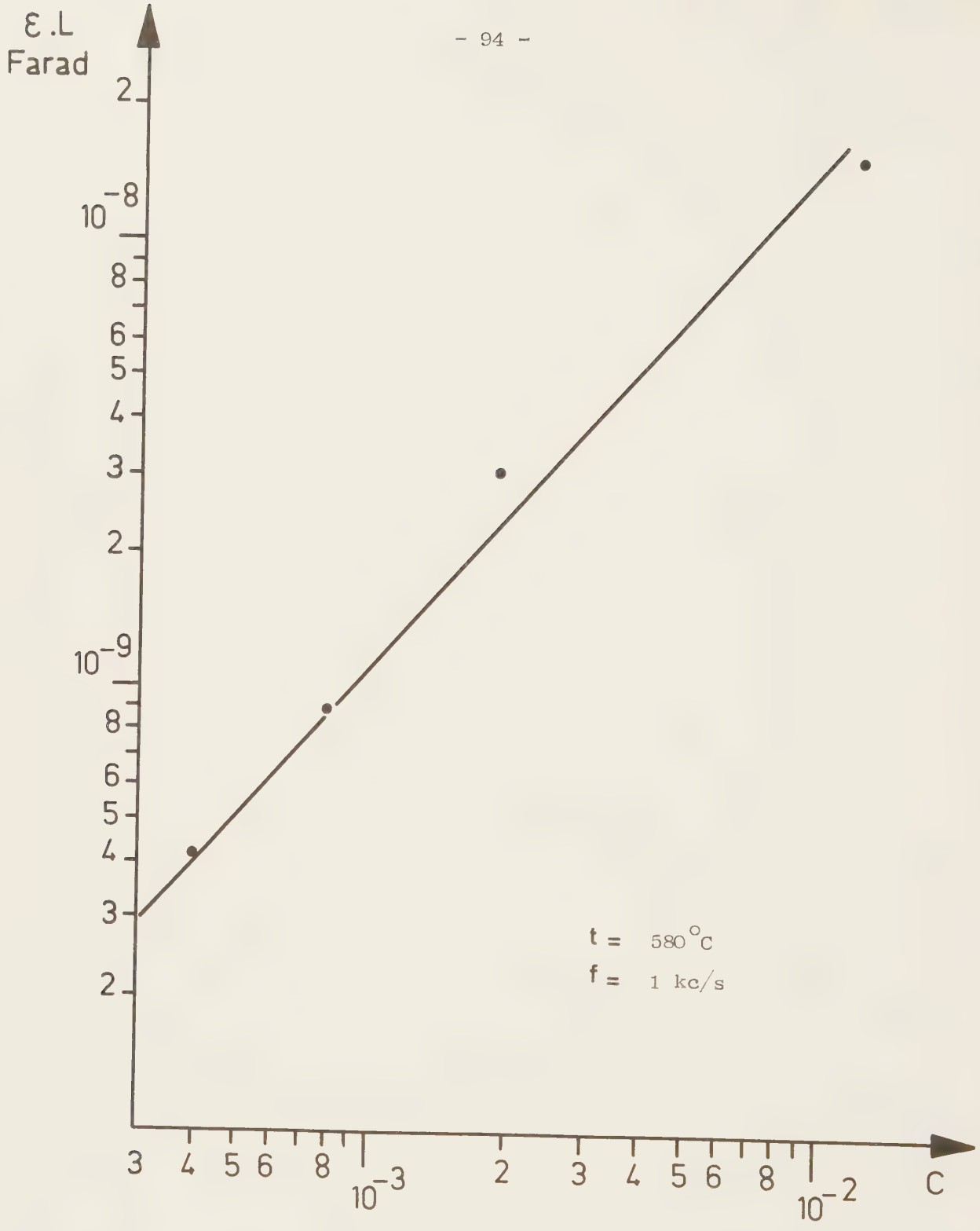


Fig.32 - ε.L en fonction de la concentration d'impuretés.

- ANNEXE 4 -

MESURES DE CONDUCTIBILITE

DE CRISTAUX DIVERSEMENT DOPES

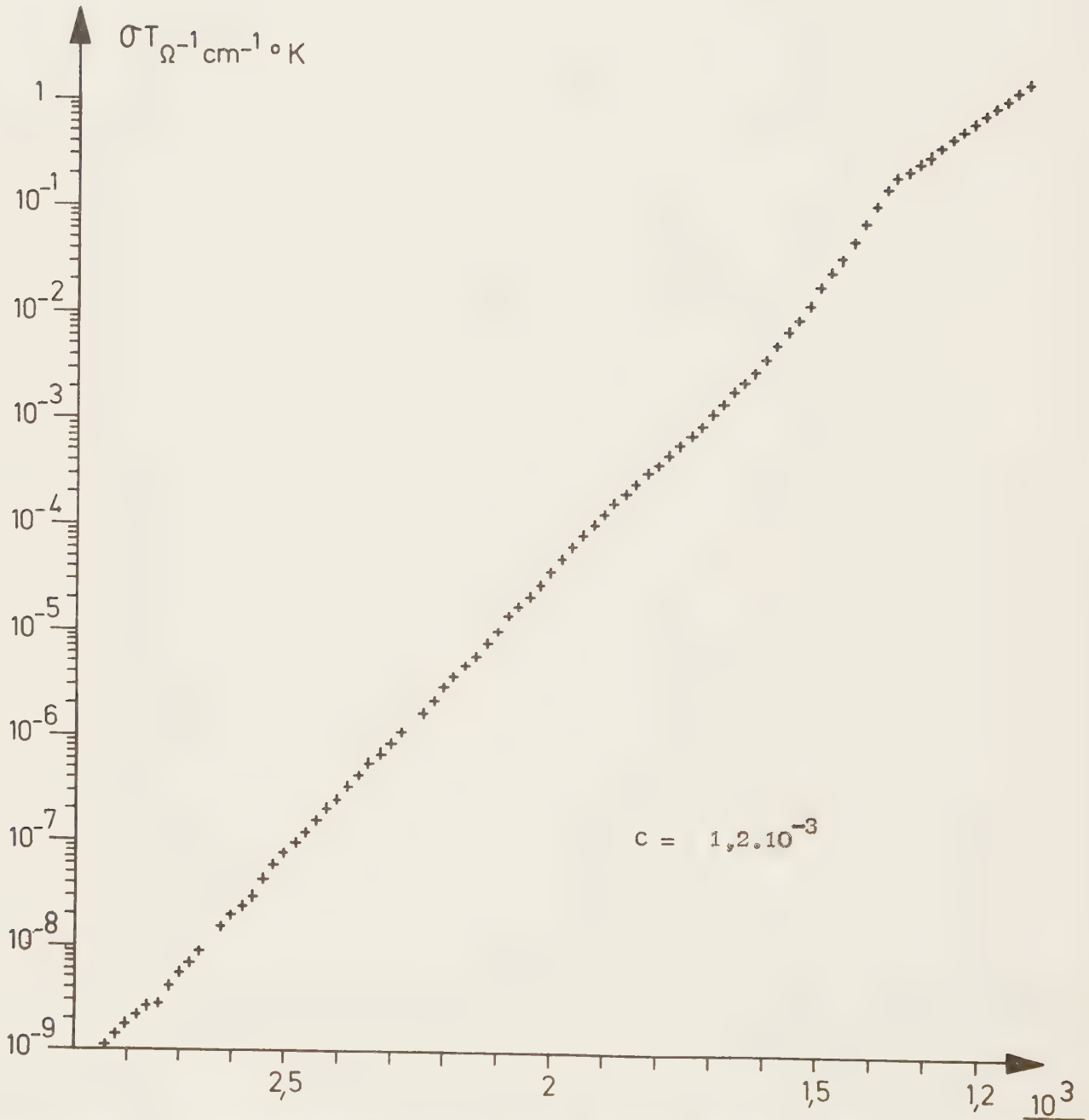


Figure 33 - Courbe de conductibilité d'un cristal Co^{++} : LiF

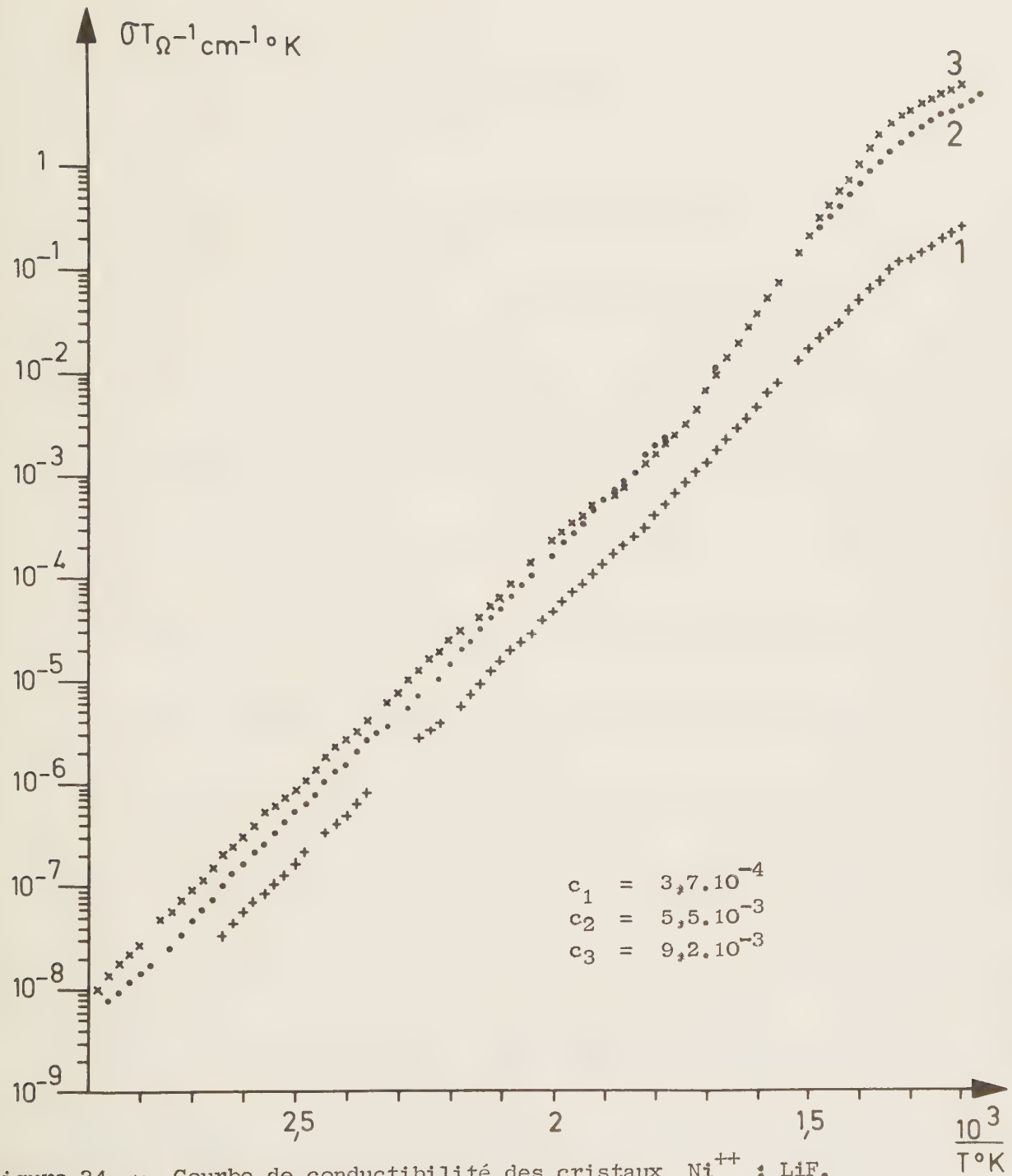


Figure 34 - Courbe de conductibilité des cristaux Ni^{++} : LiF.

BIBLIOGRAPHIE

[1] - C. TUBANDT - Handbuch der Experimental Physik, vol. 12 (1) p.383. 1932

[2] - A.B. LIDIARD - Handbuch der Physik, vol. 20 p. 246, (1957)

[3] - H.W. ETZEL et R.J. MAURER - Journal of Chem. Phys. 18 N.8 1003, (1950)

[4] - HAVEN - Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, 69, 1471, (1950)
69, 1259, (1950)

[5] - P. BERGE - Thèse (Paris, 1961)

[6] - M. BENVENISTE - Thèse (Paris, 1963)

[7] - B. FRITZ, LÜTY , AUGER - Z. Physik, 174, 240, (1963)

[8] - M. LAMBERT et LEVELUT- Communication privée

[9] - C. BUCCI, R. FIESCHI- Phys. Rev. Letters 12, 16, (1964)

[10] - C. LAJ - Thèse (Paris 1966)

[11] - P. BERGE, C. GAGO, G. BLANC, M. ADAM-BENVENISTE, M. DUBOIS - Journal de Physique, 27, N.5-6. 295, (1966)

[12] - M. BENVENISTE, E. LAREDO, P. BERGE, M. TOURNARIE - Journal de Physique 26, 189, (1965)

[13] - T. KUROSAWA - J. Phys. Soc. Japan 13, 153, (1958)

[14] - R.W. DREYFUS et A.S. NOWICK - J. Appl. Phys. sup. to vol. 33.N.1. (1962)

[15] - T.G. STOEBE, T.O. GURTANI, R.A. HUGGINS - Phys. Rev. vol 134, N. 4A p. 963, (1964)

[16] - G. GAGO - Thèse (Paris 1966)

[17] - HAVEN - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 69, 1505, (1950)

[18] - G. JEHANNO, P. PERIO - à paraître

[19] - E. LAREDO - Thèse (Paris, 1965)

[20] - J. PETIAU - Thèse (Paris, 1966)

[21] - C. LAJ , P. BERGE - à paraître dans le Journal de Physique

[22] - J.B. NEWKIRK et E. LILLEY - Adv. in X ray analysis 7, 195, Plenum press, New-York (1963)

[23] - A.B. LIDIARD - Phys. Rev. 94, 29 (1954)

[24] - E. PITT - Proc. Roy. Soc. London Série A 217, 43, (1953)

[25] - F. BASSANI and F.G. FUMI - Nuovo Cimento, vol.XI 3, 274 (1954)

M.P. TOSI and F.G. FUMI - Nuovo Cimento, vol.VII N.1, 95, (1958)

M.P. TOSI - Nuovo Cimento, vol.VIII N.4, 584, (1958)

[26] - T. NIMOMIYA and S. SONOÏKE - Photographic Sensitivity, vol. 2, Octobre 1957, Tokyo Symposium.

[27] - R.A. SWALIN - Thermodynamics of solids - John-Wiley and Sons (1962)

[28] - M. ADAM-BENVENISTE, C. LAJ, P. BERGE, M. DUBOIS - C.R. Acad. Sc. Paris 264B, 875 (1967).